

13.06.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

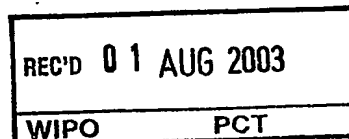
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 5 月 1 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 1 3 5 0 2 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 1 3 5 0 2 2]

出 願 人
Applicant(s): 鐘淵化学工業株式会社
 日亜化学工業株式会社

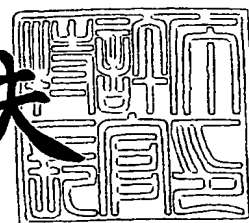


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 7 月 1 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 OSK-4766

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 摂津市鳥飼西 5-1-1 鐘淵化学工業株式会社 高機能性樹脂事業開発部 研究室

【氏名】 井手 正仁

【発明者】

【住所又は居所】 摂津市鳥飼西 5-1-1 鐘淵化学工業株式会社 高機能性樹脂事業開発部 研究室

【氏名】 津村 学

【発明者】

【住所又は居所】 摂津市鳥飼西 5-1-1 鐘淵化学工業株式会社 高機能性樹脂事業開発部 研究室

【氏名】 大内 克哉

【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光学材料用組成物、光学材料、その製造方法およびその光学材料により封止された発光ダイオード

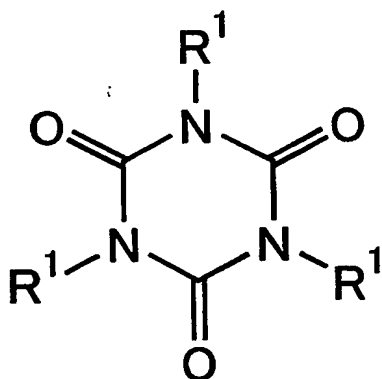
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機系骨格からなる有機化合物、(B) 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するケイ素化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、(D) シランカップリング剤および/またはエポキシ基含有化合物、(E) 有機アルミニウム化合物、を必須成分とする光学材料用組成物であって、(A) 成分が下記一般式

(I)

【化 1】



(式中R¹は炭素数1～50の一価の有機基を表し、それぞれのR¹は異なっても同一であってもよい。)で表される有機化合物であることを特徴とする光学材料用組成物。

【請求項 2】

(D) 成分が分子中にエポキシ基、メタクリル基、アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、ビニル基、カルバメート基から選ばれる少なくとも一個の官能基と加水分解性のケイ素基を有するシランカップリング剤である、請求項 1 記載の光学材料用組成物。

【請求項 3】

(D) 成分が分子中にエポキシ基と加水分解性のケイ素基を有するシランカップリング剤である、請求項 1 記載の光学材料用組成物。

【請求項 4】

(E) 成分がアルミニウムキレート化合物、アルミニウムアルコレート化合物である、請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の光学材料用組成物。

【請求項 5】

(E) 成分がアルミニウムエチルアセトアセトアセテートジイソプロピレート、アルミニウムエチルアセトアセトアセテートジイソブチレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネート、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）から選ばれる少なくとも 1 種類であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 記載のいずれか一項に記載の光学材料用組成物。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の光学材料用組成物を硬化させてなる光学用材料。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の光学材料用組成物を硬化させてなる光学材料の製造方法。

【請求項 8】

請求項 6 に記載した光学材料より封止された発光ダイオード。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は光学材料用組成物に関するものであり、更に詳しくは、透明性、接着性に優れ、高い透明性を維持したまま高耐熱・高耐光性を有する光学用材料組成物、その製造方法、それを硬化させてなる光学材料、およびそれを用いた発光ダイオードに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

液晶表示装置用、LED 封止用をはじめとする光学用材料としては、近年使用

環境の変化に伴い、複屈折率・光弾性係数が小さく、光学的透明性が高いばかりではなく、長期信頼性の観点から基材への高い接着性・密着性を有し、熱・光劣化による着色の起らない材料が望まれている。

【0003】

従来、発光ダイオードの発光素子の被覆材（封止剤あるいはモールド剤）としては酸無水物系硬化剤を用いる透明エポキシ樹脂等が広く用いられてきた。これらの従来の被覆材は発光素子、リードフレーム等との接着性等が良好であるが、特に低波長光に対する耐光耐久性が低く、着色による輝度低下という欠点を有していた。

【0004】

また、エポキシ化合物、およびアルミニウム化合物を添加したシリコンゴム組成物は基材との密着性・接着性に優れ、粘着シート・加工布等に応用する技術が提案されている（特開平5-140459、特開平8-183934）。しかし、この技術で得られる材料は、硬度、タック性、光学特性の観点から透明光学材料用途としての適用には向いていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、接着性・密着性に優れ、光学的透明性を維持したまま高耐熱・高耐光性を有する光学材料用組成物、その製造方法、それを硬化させてなる光学材料、およびそれを用いた発光ダイオードを提供することである。

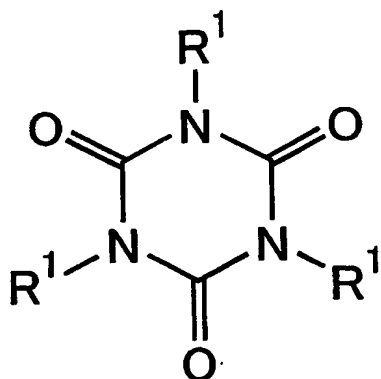
【0006】

【課題を解決するための手段】

かかる課題を解決するために本発明者らは鋭意研究の結果、(A) SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機系骨格からなる有機化合物、(B) 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するケイ素化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、(D) シランカップリング剤および/またはエポキシ基含有化合物、(E) アルミニウム化合物、を必須成分とし、(A) 成分が下記一般式(I)

【0007】

【化2】



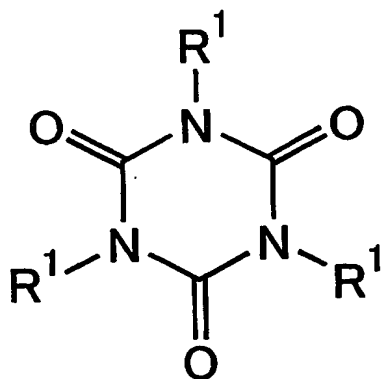
(式中R¹は炭素数1～50の一価の有機基を表し、それぞれのR¹は異なっても同一であってもよい。)で表される有機化合物とする光学材料用組成物が上記課題を解決できることを見出し、本発明に至った。

【0008】

すなわち、本発明は (A) SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機系骨格からなる有機化合物、(B) 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するケイ素化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、(D) シランカップリング剤および/またはエポキシ基含有化合物、(E) アルミニウム化合物、を必須成分とする光学材料用組成物であって、(A)成分が下記一般式(I)

【0009】

【化3】



(式中 R^1 は炭素数1～50の一価の有機基を表し、それぞれの R^1 は異なっても同一であってもよい。)で表される有機化合物であることを特徴とする光学材料用組成物(請求項1)であり、

(D)成分が分子中にエポキシ基、メタクリル基、アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、ビニル基、カルバメート基から選ばれる少なくとも一個の官能基と加水分解性のケイ素基を有するシランカップリング剤である、請求項1記載の光学材料用組成物(請求項2)であり、

(D)成分が分子中にエポキシ基と加水分解性のケイ素基を有するシランカップリング剤である、請求項1記載の光学材料用組成物(請求項3)であり、

(E)成分がアルミニウムキレート化合物、アルミニウムアルコレート化合物である、請求項1乃至3のいずれか一項に記載の光学材料用組成物(請求項4)であり、

(E)成分がアルミニウムエチルアセトアセトアセテートジイソプロピレート、アルミニウムエチルアセトアセトアセテートジイソブチレート、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネート、アルミニウムトリス(アセチルアセトネート)から選ばれる少なくとも1種類であることを特徴とする請求項1乃至3記載のいずれか一項に記載の光学材料用組成物(請求項5)であり、

請求項1～5のいずれか一項に記載の光学材料用組成物を硬化させてなる光学材料(請求項6)であり、

請求項6に記載の光学材料用組成物を硬化させてなる光学材料の製造方法(請求項7)であり、

請求項6に記載した光学材料より封止された発光ダイオード(請求項8)である。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

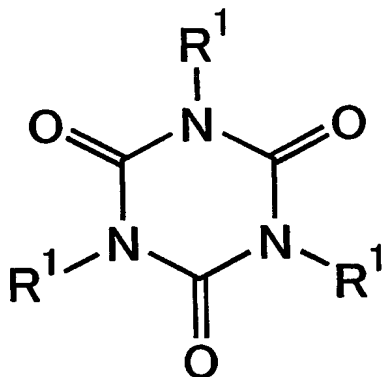
まず、本発明における(A)成分について説明する。

【0011】

(A) 成分は、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物であって、耐熱性および透明性が高いという観点から、下記一般式(I)

【0012】

【化4】



(式中R¹は炭素数1～50の一価の有機基を表し、それぞれのR¹は異なっても同一であってもよい。)で表される有機化合物であれば特に制限なく用いることができる。

【0013】

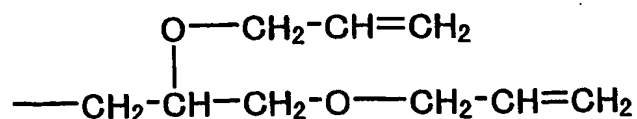
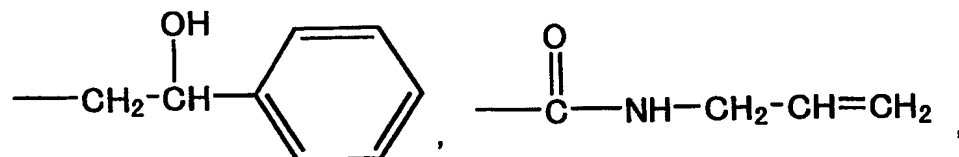
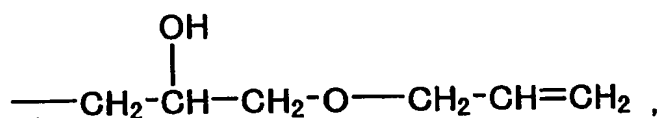
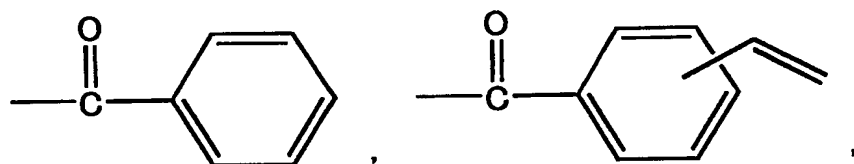
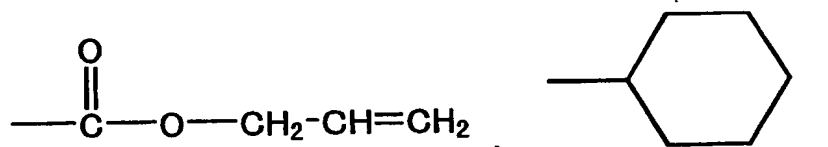
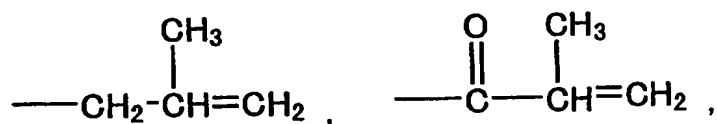
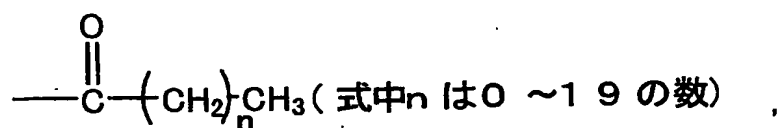
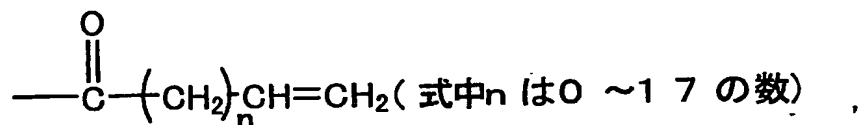
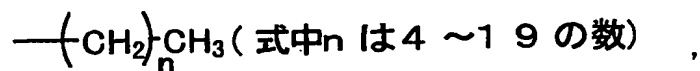
上記のような有機化合物としては、ガス透過性やはじきの問題がないという観点からは、ポリシロキサン-有機ブロックコポリマーやポリシロキサン-有機グラフトコポリマーのようなシロキサン単位(Si-O-Si)を含むものではなく、構成元素としてC、H、N、O、S、ハロゲンのみを含む骨格であることが好ましい。

【0014】

上記一般式(I)のR¹としては、得られる光学材料の耐熱性がより高くなりうるという観点からは、炭素数1～20の一価の有機基であることが好ましく、炭素数1～10の一価の有機基であることがより好ましく、炭素数1～4の一価の有機基であることがさらに好ましい。これらの好ましいR¹の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、ビニル基、アリル基、グリシジル基、

【0015】

【化5】



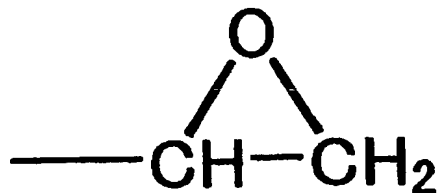
等が挙げられる。

【0016】

上記一般式 (I) の R^1 としては、得られる光学材料の各種材料との接着性が良好になりうるという観点からは、3つの R^1 のうち少なくとも1つがエポキシ基を一つ以上含む炭素数 1～50 の一価の有機基であることが好ましく、

【0017】

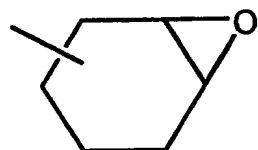
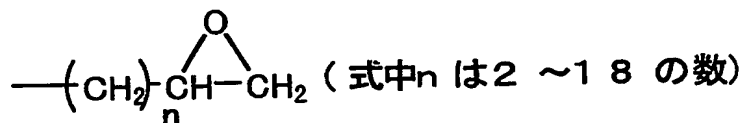
【化6】



で表されるエポキシ基を1個以上含む炭素数 1～50 の一価の有機基であることがより好ましい。これらの好ましい R^1 の例としては、グリシジル基、

【0018】

【化7】



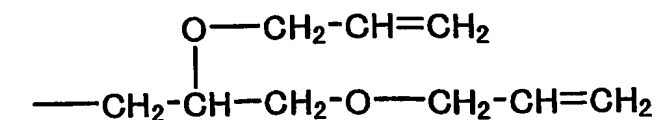
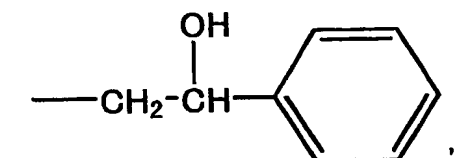
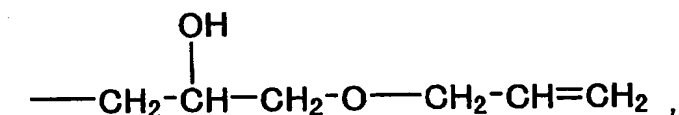
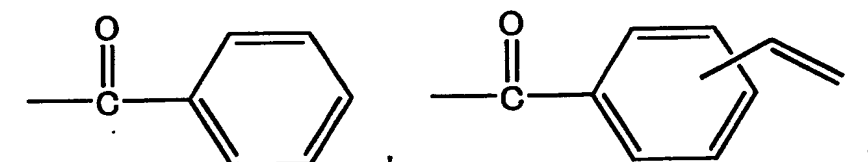
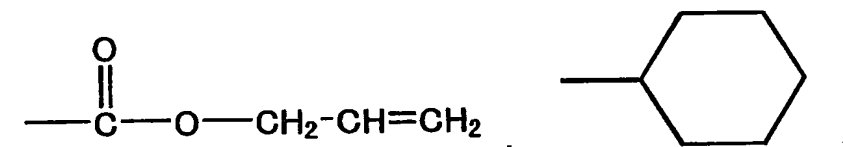
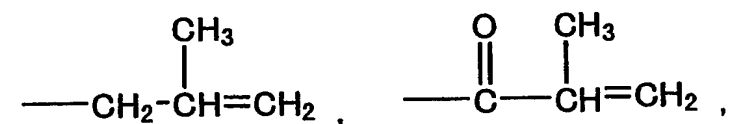
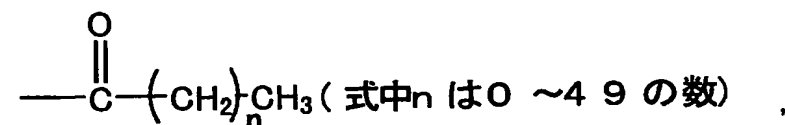
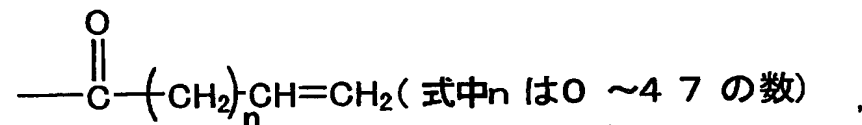
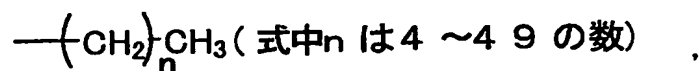
等が挙げられる。

【0019】

上記一般式 (I) の R^1 としては、得られる光学材料の化学的な熱安定性が良好になりうるという観点からは、2個以下の酸素原子を含みかつ構成元素として C、H、O のみを含む炭素数 1～50 の一価の有機基であることが好ましく、炭素数 1～50 の一価の炭化水素基であることがより好ましい。これらの好ましい R^1 の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、ビニル基、アリル基、グリシジル基、

【0020】

【化8】



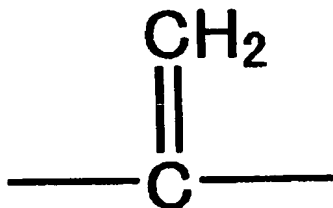
等が挙げられる。

【0021】

上記一般式 (I) の R^1 としては、反応性が良好になるという観点からは、3つの R^1 のうち少なくとも1つが

【0022】

【化9】



で表される基を1個以上含む炭素数1～50の一価の有機基であることが好ましく、下記一般式 (II)

【0023】

【化10】

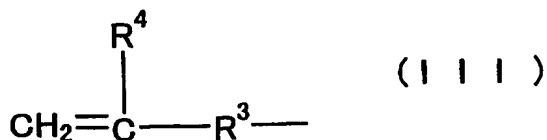


(式中 R^2 は水素原子あるいはメチル基を表す。) で表される基を1個以上含む炭素数1～50の一価の有機基であることがより好ましく、

3つの R^1 のうち少なくとも2つが下記一般式 (III)

【0024】

【化11】



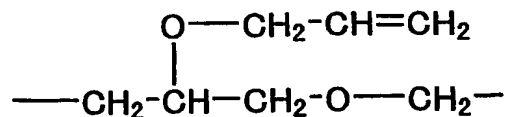
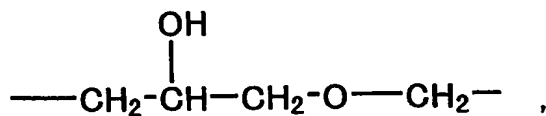
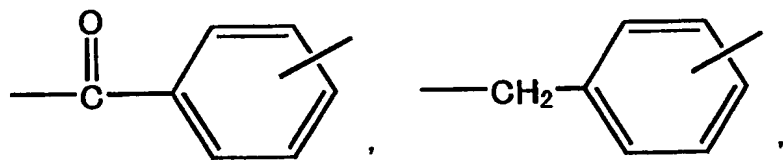
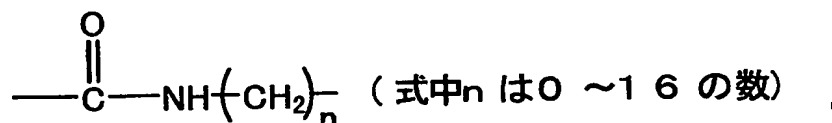
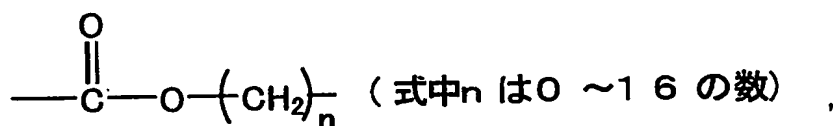
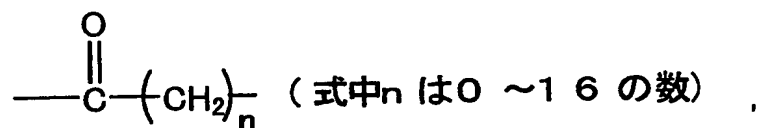
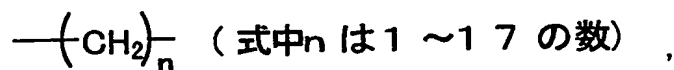
(式中 R^3 は直接結合あるいは炭素数1～48の二価の有機基を表し、 R^4 は水素原子あるいはメチル基を表す。) で表される有機化合物 (複数の R^3 および R^4 はそれぞれ異なっても同一であってもよい。) であることがさらに好ましい。

【0025】

上記一般式 (I I I) の R^3 は、直接結合あるいは炭素数 1～48 の二価の有機基であるが、得られる光学材料の耐熱性がより高くなりうるという観点からは、直接結合あるいは炭素数 1～20 の二価の有機基であることが好ましく、直接結合あるいは炭素数 1～10 の二価の有機基であることがより好ましく、直接結合あるいは炭素数 1～4 の二価の有機基であることがさらに好ましい。これらの好ましい R^3 の例としては、

【0026】

【化12】



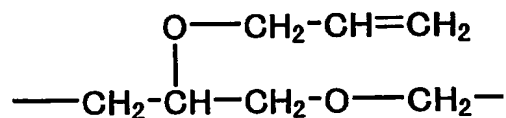
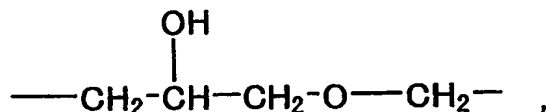
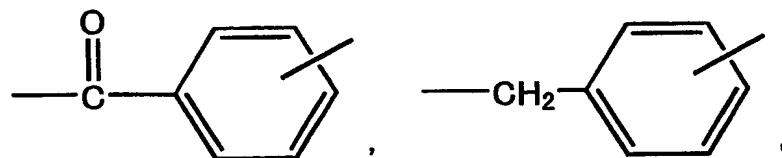
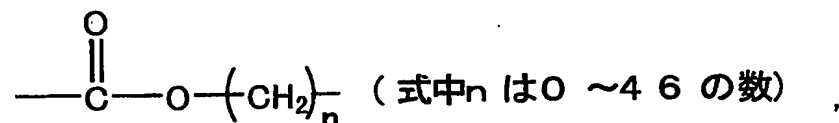
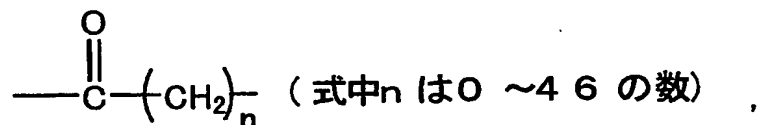
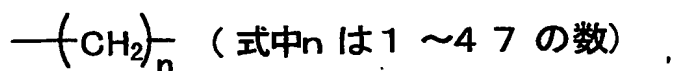
等が挙げられる。

【0027】

上記一般式 (I I I) の R^3 としては、得られる光学材料の化学的な熱安定性が良好になりうるという観点からは、直接結合あるいは2つ以下の酸素原子を含みかつ構成元素としてC、H、Oのみを含む炭素数1～48の二価の有機基であることが好ましく、直接結合あるいは炭素数1～48の二価の炭化水素基であることがより好ましい。これらの好ましい R^3 の例としては、

【0028】

【化13】



が挙げられる。

【0029】

上記一般式 (I I I) の R^4 は、水素原子あるいはメチル基であるが、反応性が良好であるという観点からは、水素原子が好ましい。

【0030】

ただし、上記のような一般式 (I) で表される有機化合物の好ましい例においても、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2

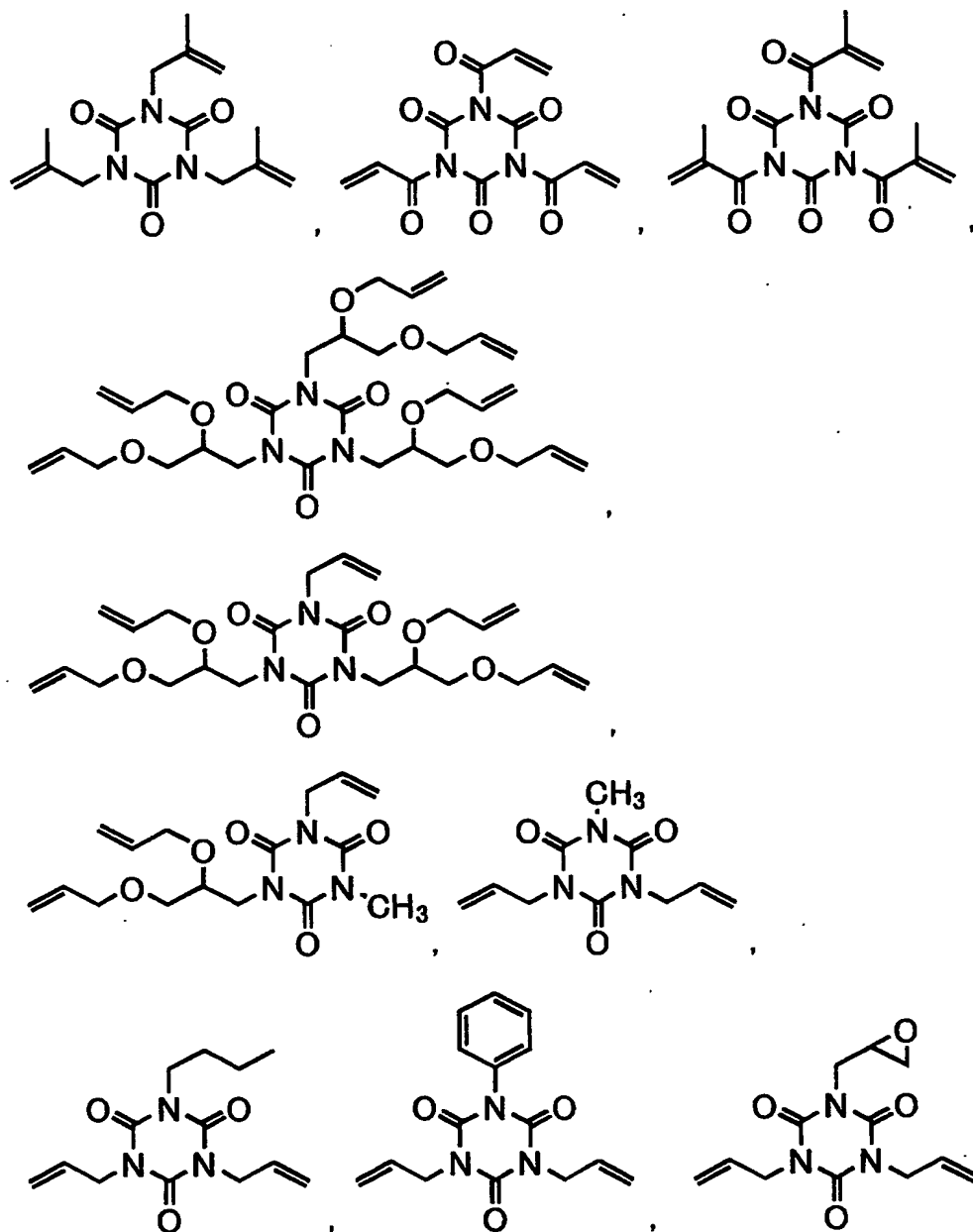
個含有することは必要である。耐熱性をより向上し得るという観点からは、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に3個以上含有する有機化合物であることがより好ましい。

【0031】

以上のような一般式(I)で表される有機化合物の好ましい具体例としては、トリアリルイソシアヌレート、

【0032】

【化14】



等が挙げられる。

【0033】

上記したような一般式 (I) で表される有機化合物は単独もしくは2種以上のものを混合して用いることが可能である。

【0034】

次に、(B) 成分である Si H 基を有する化合物について説明する。

【0035】

本発明の (B) 成分は、1 分子中に少なくとも 2 個の Si H 基を含有する化合物である。

【0036】

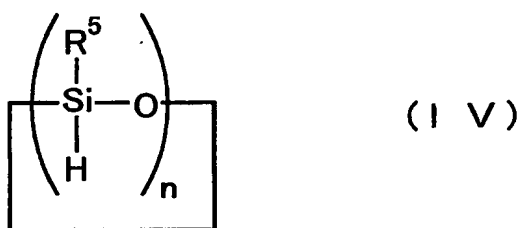
(B) 成分については 1 分子中に少なくとも 2 個の Si H 基を含有する化合物であれば特に制限がなく、例えば国際公開 WO 96/15194 に記載される化合物で、1 分子中に少なくとも 2 個の Si-H 基を有するもの等が使用できる。

【0037】

これらのうち、入手性の面からは、1 分子中に少なくとも 2 個の Si H 基を有する鎖状及び／又は環状オルガノポリシロキサンが好ましく、(A) 成分との相溶性が良いという観点からは、さらに、下記一般式 (I V)

【0038】

【化 15】



(式中、R⁵は炭素数 1～6 の有機基を表し、n は 3～10 の数を表す。) で表される、1 分子中に少なくとも 2 個の Si H 基を有する環状オルガノポリシロキサンが好ましい。

【0039】

一般式 (I V) で表される化合物中の置換基 R⁵は、C、H、O から構成されるものであることが好ましく、炭化水素基であることがより好ましく、メチル基であることがさらに好ましい。

【0040】

一般式 (I V) で表される化合物としては、入手容易性の観点からは、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンであることが好ましい。

【0041】

(B) 成分の分子量は特に制約はなく任意のものが好適に使用できるが、より流動性を発現しやすいという観点からは低分子量のものが好ましく用いられる。この場合、好ましい分子量の下限は50であり、好ましい分子量の上限は100,000、より好ましくは1,000、さらに好ましくは700である。

【0042】

(B) 成分は単独もしくは2種以上のものを混合して用いることが可能である。

【0043】

(A) 成分と良好な相溶性を有するという観点、および(B)成分の揮発性が低くなり得られる組成物からのアウトガスの問題が生じ難いという観点からは、

(B) 成分は、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に1個以上含有する有機化合物(α)と、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する鎖状及び/又は環状のポリオルガノシロキサン(β)を、ヒドロシリル化反応して得ることができる化合物であることが好ましい。

((α) 成分)

ここで(α)成分は上記した(A)成分である、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物と同じもの($\alpha 1$)も用いることができる。($\alpha 1$)成分を用いると得られる光学材料の架橋密度が高くなり力学強度が高い光学材料となりやすい。

【0044】

その他、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に1個含有する有機化合物($\alpha 2$)も用いることができる。($\alpha 2$)成分を用いると得られる光学材料が低弾性となりやすい。

(($\alpha 2$) 成分)

($\alpha 2$)成分としては、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に1個含有する有機化合物であれば特に限定されないが、(B)成分が(A)成分と相溶性がよくなるという点においては、化合物としてはポリシロキサン-有機ブロックコポリマーやポリシロキサン-有機グラフトコポリマーのような

シロキサン単位 (Si-O-Si) を含むものではなく、構成元素として C、H、N、O、S、およびハロゲンのみを含むものであることが好ましい。

【0045】

(α2) 成分の SiH 基と反応性を有する炭素-炭素二重結合の結合位置は特に限定されず、分子内のどこに存在してもよい。

【0046】

(α2) 成分の化合物は、重合体系の化合物と単量体系化合物に分類できる。

【0047】

重合体系化合物としては例えば、ポリシロキサン系、ポリエーテル系、ポリエステル系、ポリアリレート系、ポリカーボネート系、飽和炭化水素系、不飽和炭化水素系、ポリアクリル酸エステル系、ポリアミド系、フェノールホルムアルデヒド系 (フェノール樹脂系)、ポリイミド系の化合物を用いることができる。

【0048】

また単量体系化合物としては例えば、フェノール系、ビスフェノール系、ベンゼン、ナフタレン等の芳香族炭化水素系：直鎖系、脂環系等の脂肪族炭化水素系：複素環系の化合物、シリコン系の化合物およびこれらの混合物等が挙げられる。

【0049】

(α2) 成分の SiH 基と反応性を有する炭素-炭素二重結合としては特に限定されないが、下記一般式 (V)

【0050】

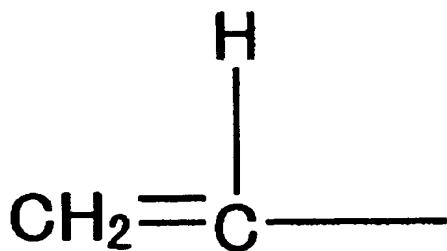
【化16】



(式中 R⁶ は水素原子あるいはメチル基を表す。) で示される基が反応性の点から好適である。また、原料の入手の容易さからは、

【0051】

【化17】



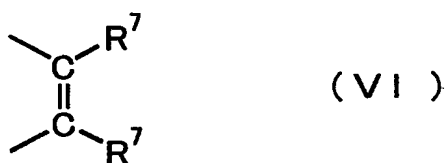
示される基が特に好ましい。

【0052】

(α2) 成分の SiH 基と反応性を有する炭素-炭素二重結合としては、下記一般式 (VI)

【0053】

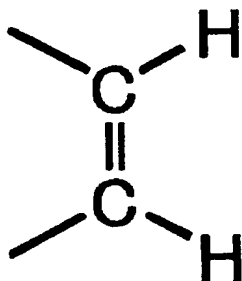
【化18】



(式中 R⁷ は水素原子あるいはメチル基を表す。) で示される脂環式の基が、光学材料の耐熱性が高いという点から好適である。また、原料の入手の容易さからは、

【0054】

【化19】



示される脂環式の基が特に好ましい。

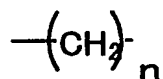
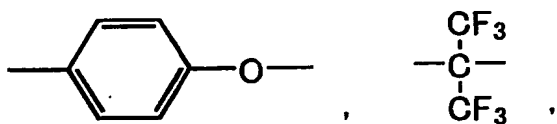
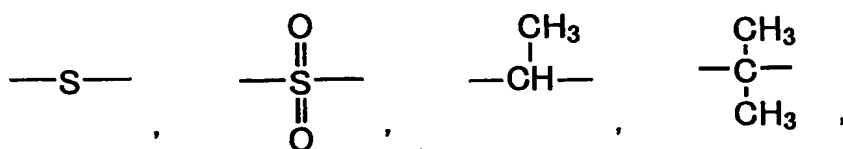
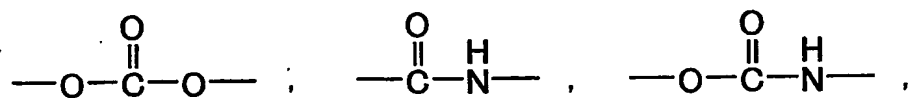
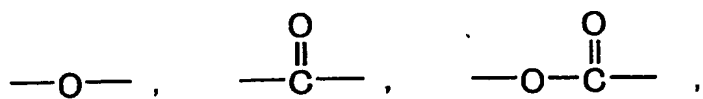
【0055】

SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合は(α 2)成分の骨格部分に直接結合していてもよく、2価以上の置換基を介して共有結合していても良い。2価以上の置換基としては炭素数0~10の置換基であれば特に限定されないが、

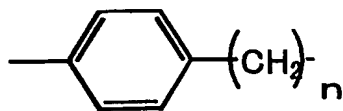
(B)成分が(A)成分と相溶性がよくなりやすいという点においては、構成元素としてC、H、N、O、S、およびハロゲンのみを含むものが好ましい。これらの置換基の例としては、

【0056】

【化 20】



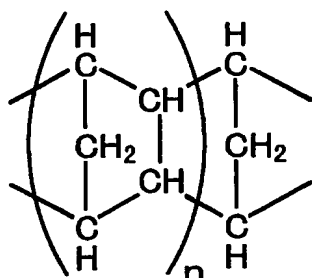
(n は 1 ～ 10 の数を表す。)



(n は 0 ～ 4 の数を表す。)

【0057】

【化 21】



(n は 0 ～ 4 の数を表す。)

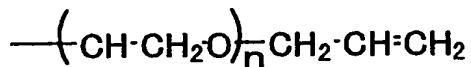
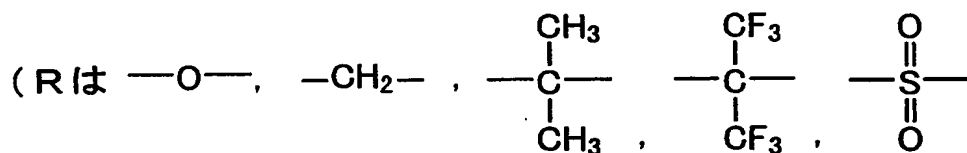
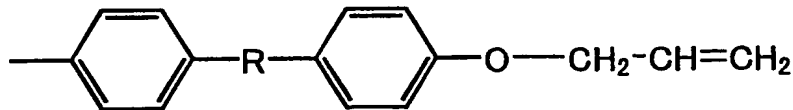
が挙げられる。また、これらの 2 価以上の置換基の 2 つ以上が共有結合によりつながって 1 つの 2 価以上の置換基を構成していてもよい。

【0058】

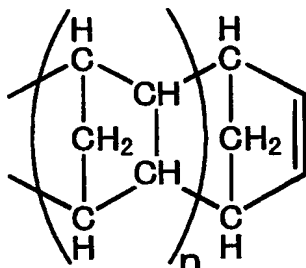
以上のような骨格部分に共有結合する基の例としては、ビニル基、アリル基、メタリル基、アクリル基、メタクリル基、2-ヒドロキシ-3-(アリルオキシ)プロピル基、2-アリルフェニル基、3-アリルフェニル基、4-アリルフェニル基、2-(アリルオキシ)フェニル基、3-(アリルオキシ)フェニル基、4-(アリルオキシ)フェニル基、2-(アリルオキシ)エチル基、2,2-ビス(アリルオキシメチル)ブチル基、3-アリルオキシ-2,2-ビス(アリルオキシメチル)プロピル基、

【0059】

【化 2 2】

(n は $5 \geq n \geq 2$ を満足する数を表す。)

から選ばれる2 価の基を表す。)



(n は 0 ~4 の数を表す。)

が挙げられる。

【0060】

(α 2) 成分の具体的な例としては、プロペン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ドデセン、1-ウンデセン、出光石油化学社製リニアレン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ヘキセン、2, 3, 3-トリメチル-1-ブテン、2, 4, 4-トリメチル-1-ペンテン等のような鎖状脂肪族炭化水素系化合物類、シクロヘキセン、メチルシクロヘキセン、メチレンシクロヘキサン、ノルボルニレン、エチリデンシクロヘキサン、ビニルシクロヘキサン、カンフェン、カレン、αピネン、βピネン等のような環状脂肪族炭化水素系化合物類、スチレ

ン、 α メチルスチレン、インデン、フェニルアセチレン、4-エチニルトルエン、アリルベンゼン、4-フェニル-1-ブテン等のような芳香族炭化水素系化合物、アルキルアリルエーテル、アリルフェニルエーテル等のアリルエーテル類、グリセリンモノアリルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、4-ビニル-1,3-ジオキソラン-2-オン等の脂肪族系化合物類、1,2-ジメトキシ-4-アリルベンゼン、o-アリルフェノール等の芳香族系化合物類、モノアリルジベンジルイソシアヌレート、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート等の置換イソシアヌレート類、ビニルトリメチルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリフェニルシラン等のシリコン化合物等が挙げられる。さらに、片末端アリル化ポリエチレンオキサイド、片末端アリル化ポリプロピレンオキサイド等のポリエーテル系樹脂、片末端アリル化ポリイソブチレン等の炭化水素系樹脂、片末端アリル化ポリブチルアクリレート、片末端アリル化ポリメチルメタクリレート等のアクリル系樹脂、等の片末端にビニル基を有するポリマーあるいはオリゴマー類等も挙げることができる。

【0061】

構造は線状でも枝分かれ状でもよく、分子量は特に制約はなく種々のものを用いることができる。分子量分布も特に制限ないが、混合物の粘度が低くなり成形性が良好となりやすいという点においては、分子量分布が3以下であることが好ましく、2以下であることがより好ましく、1.5以下であることがさらに好ましい。

【0062】

(α 2) 成分のガラス転位温度が存在する場合はこれについても特に限定はなく種々のものが用いられるが、得られる光学材料が強靱となりやすいという点においては、ガラス点移転温度は100℃以下であることが好ましく、50℃以下であることがより好ましく、0℃以下であることがさらに好ましい。好ましい樹脂の例としてはポリブチルアクリレート樹脂等が挙げられる。逆に得られる光学材料の耐熱性が高くなるという点においては、ガラス転位温度は100℃以上であることが好ましく、120℃以上であることがより好ましく、150℃以上であることがさらに好ましく、170℃以上であることが最も好ましい。ガラス転

位温度は動的粘弾性測定において $\tan \delta$ が極大を示す温度として求めることができる。

【0063】

(α 2) 成分としては、得られる光学材料の耐熱性が高くなるという点においては、炭化水素化合物であることが好ましい。この場合好ましい炭素数の下限は 7 であり、好ましい炭素数の上限は 10 である。

【0064】

(α 2) 成分としてはその他の反応性基を有していてもよい。この場合の反応性基としては、エポキシ基、アミノ基、ラジカル重合性不飽和基、カルボキシル基、イソシアネート基、ヒドロキシル基、アルコキシシリル基等が挙げられる。これらの官能基を有している場合には得られる光学材料用組成物の接着性が高くなりやすく、得られる光学材料の強度が高くなりやすい。接着性がより高くなりやすいという点からは、これらの官能基のうちエポキシ基が好ましい。また、得られる光学材料の耐熱性が高くなりやすいという点においては、反応性基を平均して 1 分子中に 1 個以上有していることが好ましい。具体的にはモノアリルジグリシジルイソシアヌレート、アリルグリシジルエーテル、アリロキシエチルメタクリレート、アリロキシエチルアクリレート、ビニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0065】

上記のような (α 2) 成分としては単一のものを用いてもよいし、複数のものを組み合わせて用いてもよい。

((β) 成分)

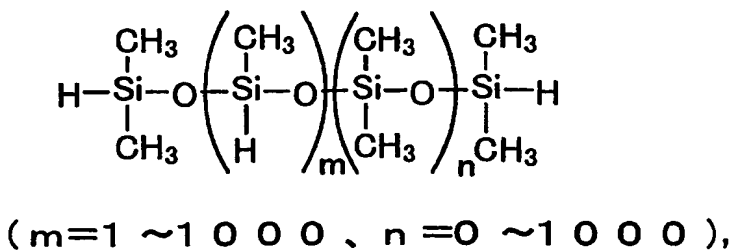
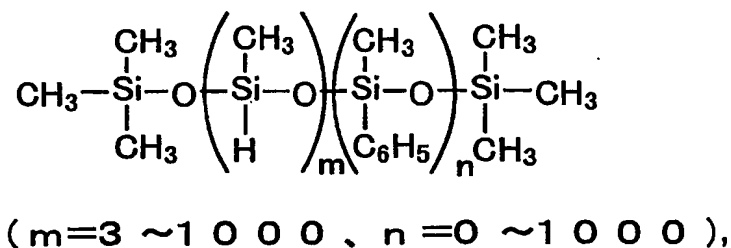
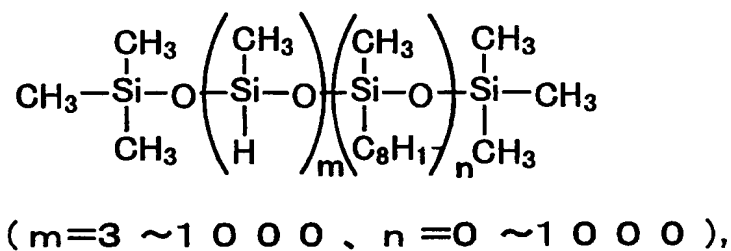
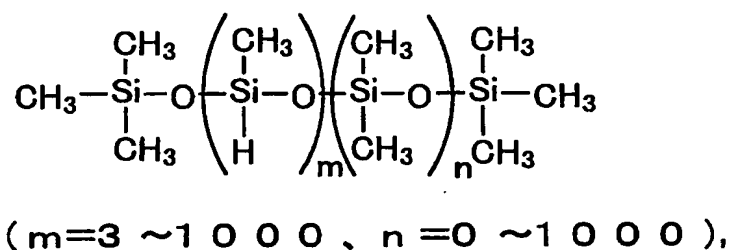
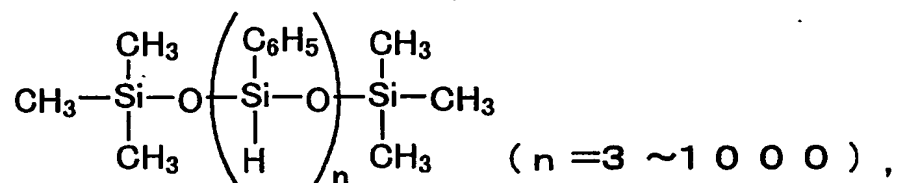
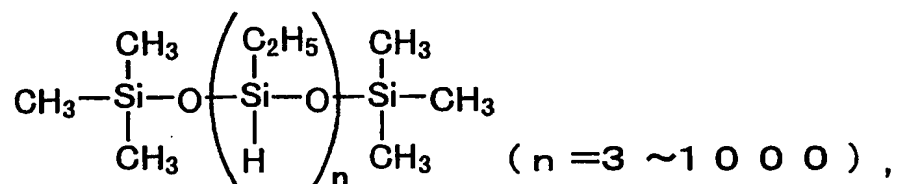
(β) 成分は、1 分子中に少なくとも 2 個の Si H 基を有する鎖状及び／又は環状のポリオルガノシロキサンである。

【0066】

具体的には、例えば

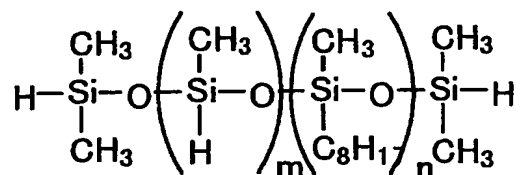
【0067】

【化 2 3】

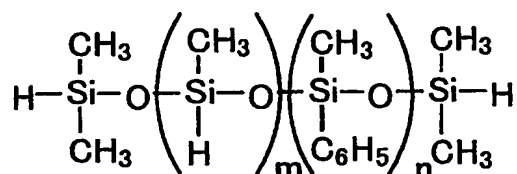


【0068】

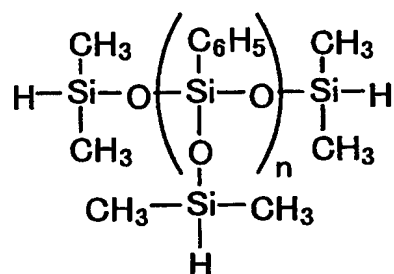
【化 24】



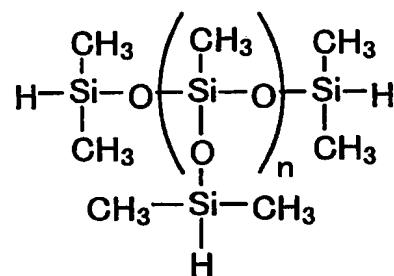
(m=1 ~ 1000、n=0 ~ 1000),



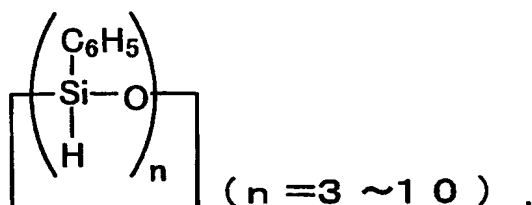
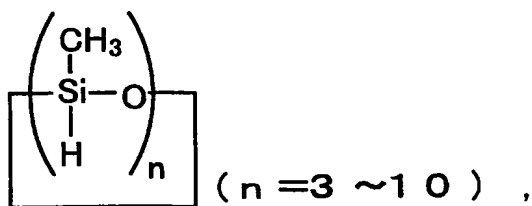
(m=1 ~ 1000、n=0 ~ 1000),



(n=1 ~ 1000),



(n=1 ~ 1000),



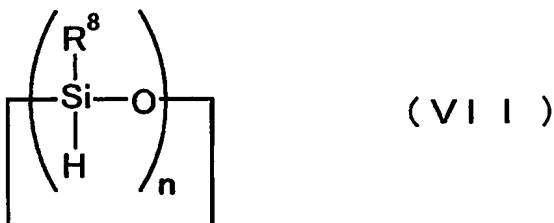
が挙げられる。

【0069】

ここで、(α)成分との相溶性が良くなりやすいという観点から、下記一般式(VII)

【0070】

【化25】



(式中、R⁸は炭素数1～6の有機基を表し、nは3～10の数を表す。)で表される、1分子中に少なくとも3個のSiH基を有する環状ポリオルガノシロキサンが好ましい。

【0071】

一般式(VII)で表される化合物中の置換基R⁸は、C、H、Oから構成されるものであることが好ましく、炭化水素基であることがより好ましく、メチル基であることがさらに好ましい。

【0072】

入手容易性等から、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンであることが好ましい。

【0073】

上記したような各種(β)成分は単独もしくは2種以上のものを混合して用いることが可能である。

((α)成分と(β)成分の反応)

次に、本発明の(B)成分として、(α)成分と(β)成分をヒドロシリル化反応して得ることができる化合物を用いる場合の、(α)成分と(β)成分とのヒドロシリル化反応に関して説明する。

【0074】

尚、(α)成分と(β)成分をヒドロシリル化反応すると、本発明の(B)成分を含む複数の化合物の混合物が得られることがあるが、そこから(B)成分を分離することなく混合物のままで用いて本発明の光学材料用組成物を作成することもできる。

【0075】

(α)成分と(β)成分をヒドロシリル化反応させる場合の(α)成分と(β)成分の混合比率は、特に限定されないが、得られる(B)成分と(A)成分とのヒドロシリル化による光学材料の強度を考えた場合、(B)成分のSiH基が多い方が好ましいため、一般に混合する(α)成分中のSiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合の総数(X)と、混合する(β)成分中のSiH基の総数(Y)との比が、 $Y/X \geq 2$ であることが好ましく、 $Y/X \geq 3$ であることがより好ましい。また(B)成分の(A)成分との相溶性がよくなりやすいという点からは、 $10 \geq Y/X$ であることが好ましく、 $5 \geq Y/X$ であることがより好ましい。

【0076】

(α)成分と(β)成分をヒドロシリル化反応させる場合には適当な触媒を用いてもよい。触媒としては、例えば次のようなものを用いることができる。白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体(例えば、 $Pt(CH_2=CH_2)_2(PPh_3)_2$ 、 $Pt(CH_2=CH_2)_2Cl_2$)、白金-ビニルシロキサン錯体(例えば、 $Pt(ViMe_2SiOSiMe_2Vi)_n$ 、 $Pt[(MeViSiO)_4]_m$)、白金-ホスフィン錯体(例えば、 $Pt(PPh_3)_4$ 、 $Pt(PBu_3)_4$)、白金-ホスファイト錯体(例えば、 $Pt[P(OPh)_3]_4$ 、 $Pt[P(OBu)_3]_4$) (式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n、mは、整数を示す。)、ジカルボニルジクロロ白金、カールシュテット(Karstedt)触媒、また、アシュビー(Ashby)の米国特許第3159601号及び3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、ならびにラモロー(Lamoreaux)の米国特許第3220972号明細書中に

記載された白金アルコラート触媒が挙げられる。更に、モディック (Modic) の米国特許第 3516946 号明細書中に記載された塩化白金-オレフィン複合体も本発明において有用である。

【0077】

また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh})_3$ 、 RhCl_3 、 RhAl_2O_3 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 、等が挙げられる。

【0078】

これらの中では、触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体等が好ましい。また、これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0079】

触媒の添加量は特に限定されないが、十分な硬化性を有し、かつ光学材料用組成物のコストを比較的安く抑えるため好ましい添加量の下限は、 (β) 成分の SiH 基 1 モルに対して 10^{-8} モル、より好ましくは 10^{-6} モルであり、好ましい添加量の上限は (β) 成分の SiH 基 1 モルに対して 10^{-1} モル、より好ましくは 10^{-2} モルである。

【0080】

また、上記触媒には助触媒を併用することが可能であり、例としてトリフェニルホスフィン等のリン系化合物、ジメチルマレエート等の 1、2-ジエステル系化合物、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-ブチン等のアセチレンアルコール系化合物、単体の硫黄等の硫黄系化合物、トリエチルアミン等のアミン系化合物等が挙げられる。助触媒の添加量は特に限定されないが、ヒドロシリル化触媒 1 モルに対しての好ましい添加量の下限は、 10^{-2} モル、より好ましくは 10^{-1} モルであり、好ましい添加量の上限は 10^2 モル、より好ましくは 10 モルである。

【0081】

反応させる場合の (α) 成分、 (β) 成分、触媒の混合の方法としては、各種方法をとることができるが、 (α) 成分に触媒を混合したものを、 (β) 成分に混合する方法が好ましい。 (α) 成分、 (β) 成分の混合物に触媒を混合する

方法だと反応の制御が困難である。(β)成分と触媒を混合したものに(α)成分を混合する方法をとる場合は、触媒の存在下(β)成分が混入している水分と反応性を有するため、変質することがある。

【0082】

反応温度としては種々設定できるが、この場合好ましい温度範囲の下限は30℃、より好ましくは50℃であり、好ましい温度範囲の上限は200℃、より好ましくは150℃である。反応温度が低いと十分に反応させるための反応時間が長くなり、反応温度が高いと実用的でない。反応は一定の温度で行ってもよいが、必要に応じて多段階あるいは連続的に温度を変化させてもよい。

【0083】

反応時間、反応時の圧力も必要に応じ種々設定できる。

【0084】

ヒドロシリル化反応の際に溶媒を使用してもよい。使用できる溶剤はヒドロシリル化反応を阻害しない限り特に限定されるものではなく、具体的に例示すれば、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒を好適に用いることができる。溶媒は2種類以上の混合溶媒として用いることもできる。溶媒としては、トルエン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、クロロホルムが好ましい。使用する溶媒量も適宜設定できる。

【0085】

その他、反応性を制御する目的等のために種々の添加剤を用いてもよい。

【0086】

(α)成分と(β)成分を反応させた後に、溶媒あるいは／および未反応の(α)成分あるいは／および(β)成分を除去することもできる。これらの揮発分を除去することにより、得られる(B)成分が揮発分を有さないため(A)成分との硬化の場合に揮発分の揮発によるボイド、クラックの問題が生じにくい。除去する方法としては例えば、減圧脱揮の他、活性炭、ケイ酸アルミニウム、シリ

カゲル等による処理等が挙げられる。減圧脱揮する場合には低温で処理することが好ましい。この場合の好ましい温度の上限は100℃であり、より好ましくは60℃である。高温で処理すると増粘等の変質を伴いやすい。

【0087】

以上のような、(α)成分と(β)成分の反応物である(B)成分の例としては、ビスフェノールAジアリルエーテルと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとの反応物、ビニルシクロヘキセンと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとの反応物、ジビニルベンゼンと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとの反応物、ジシクロペンタジエンと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとの反応物、トリアリルイソシアヌレートと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとの反応物、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレートと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとの反応物、アリルグリシジルエーテルと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとの反応物、αメチルスチレンと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとの反応物、モノアリルジグリシジルイソシアヌレートと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとの反応物、等を挙げることができる。

【0088】

次に(C)成分であるヒドロシリル化触媒について説明する。

【0089】

ヒドロシリル化触媒としては、ヒドロシリル化反応の触媒活性があれば特に限定されないが、例えば、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラックなどの担体に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトンなどとの錯体、白金-オレフィン錯体(例えば、 $\text{Pt}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{Pt}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$)、白金-ビニルシロキサン錯体(例えば、 $\text{Pt}(\text{ViMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{Vi})_n$ 、 $\text{Pt}[(\text{MeViSiO})_4]_m$)、白金-ホスフィン錯体(例えば、 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pt}(\text{PBu}_3)_4$)、白金-ホスファイト錯体(例えば、 $\text{Pt}[\text{P}(\text{OPh})_3]_4$ 、 $\text{Pt}[\text{P}(\text{OBu})_3]_4$) (式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニ

ル基、Phはフェニル基を表し、n、mは、整数を示す。）、ジカルボニルジクロロ白金、カールシュテット (Karstedt) 触媒、また、アシュビー (Ashby) の米国特許第3159601号および3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、ならびにラモロー (Lamoreaux) の米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコラート触媒が挙げられる。さらに、モディック (Modic) の米国特許第3516946号明細書中に記載された塩化白金-オレフィン複合体も本発明において有用である。

【0090】

また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $RhCl(PPh)_3$ 、 $RhCl_3$ 、 $RhAl_2O_3$ 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $NiCl_2$ 、 $TiCl_4$ 、などが挙げられる。

【0091】

これらの中では、触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体などが好ましい。また、これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0092】

触媒の添加量は特に限定されないが、十分な硬化性を有し、かつ光学材料用組成物のコストを比較的安く抑えるために、SiH基1モルに対して、 $10^{-1} \sim 10^{-8}$ モルの範囲が好ましく、より好ましくは、 $10^{-2} \sim 10^{-6}$ モルの範囲である。

【0093】

また、上記触媒には助触媒を併用することが可能であり、例としてトリフェニルホスフィンなどのリン系化合物、ジメチルマレエートなどの1、2-ジエステル系化合物、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-ブチンなどのアセチレンアルコール系化合物、単体の硫黄などの硫黄系化合物、トリエチルアミンなどのアミン系化合物などが挙げられる。助触媒の添加量は特に限定されないが、触媒1モルに対して、 $10^{-2} \sim 10^2$ モルの範囲が好ましく、より好ましくは $10^{-1} \sim 10$ モルの範囲である。

【0094】

さらに本発明の組成物の保存安定性を改良する目的、あるいは製造過程でのヒドロシリル化反応の反応性を調整する目的で、硬化遅延剤を使用することができる。硬化遅延剤としては、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、有機イオウ化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、有機過酸化物などが挙げられ、これらを併用してもかまわない。脂肪族不飽和結合を含有する化合物として、プロパギルアルコール類、エンーイン化合物類、マレイン酸エステル類などが例示される。有機リン化合物としては、トリオルガノフォスフィン類、ジオルガノフォスフィン類、オルガノフォスフォン類、トリオルガノフォスファイト類などが例示される。有機イオウ化合物としては、オルガノメルカプタン類、ジオルガノスルフィド類、硫化水素、チアゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾチアゾールジサルファイドなどが例示される。窒素含有化合物としては、アンモニア、1～3級アルキルアミン類、アリールアミン類、尿素、ヒドラジンなどが例示される。スズ系化合物としては、ハロゲン化第一スズ2水和物、カルボン酸第一スズなどが例示される。有機過酸化物としては、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、過安息香酸 *t*-ブチルなどが例示される。

【0095】

これらの硬化遅延剤のうち、遅延活性が良好で原料入手性がよいという観点からは、ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチルマレート、3-ヒドロキシ-3-メチル-1-ブチンが好ましい。

【0096】

貯蔵安定性改良剤の添加量は、使用するヒドロシリル化触媒 1 mol に対し、 10^{-1} ～ 10^3 モルの範囲が好ましく、より好ましくは 1～50モルの範囲である。

【0097】

本発明の組成物としては上記したように各種組み合わせのものが使用できるが、耐熱性が良好であるという観点から、組成物を硬化させて得られる光学材料の T_g が 50℃以上となるものが好ましく、100℃以上となるものがさらに好ましく、150℃以上となるものが特に好ましい。

【0098】

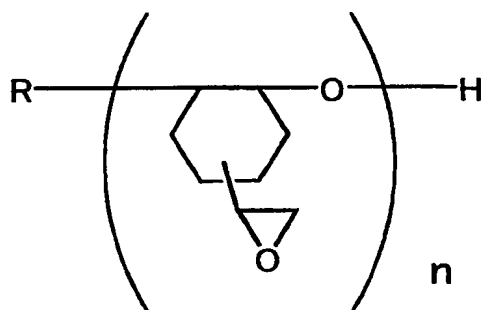
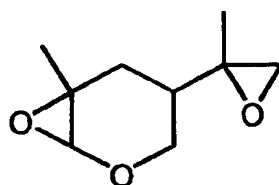
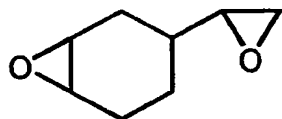
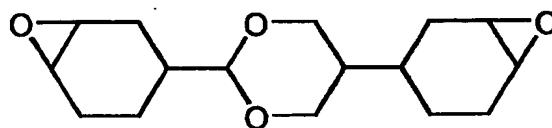
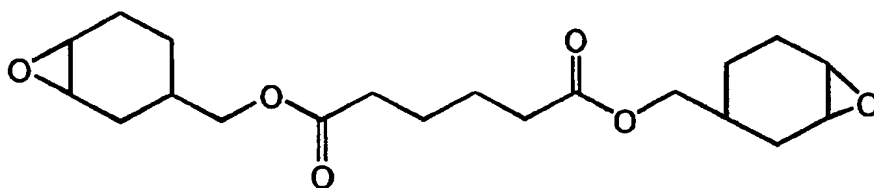
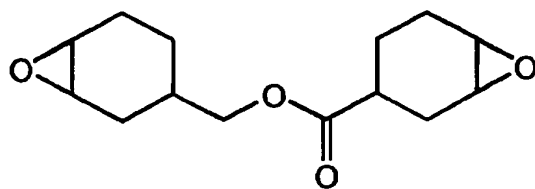
次に、(D) 成分であるエポキシ基含有化合物について説明する。

【0099】

本発明に用いる (D) 成分であるエポキシ化合物としては、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂：ビスフェノール F 型エポキシ樹脂：テトラブロモビスフェノール A のグリシジルエーテル等の臭素化エポキシ樹脂：ノボラック型エポキシ樹脂：ビスフェノール A プロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂：芳香族カルボン酸とエピクロルヒドリンとの反応物、芳香族カルボン酸の水素添加物とエピクロルヒドリンとの反応物等のグリシジエステルの型エポキシ樹脂：N，N-ジグリシジルアニリン、N，N-ジグリシジール-*o*-トルイジン等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂：ウレタン変性エポキシ樹脂：水添ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、

【0100】

【化 26】



Rはアルキル基又はトリメチロール
プロパン残基
nは1～20の整数

等の脂環式系エポキシ樹脂：トリグリシジルイソシアヌレート：ポリアルキレン
グリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等の多価
アルコールのグリシジルエーテル類：ヒダントイン型エポキシ樹脂：石油樹脂等

の不飽和重合体のエポキシ化物などが例示できるが、これらに限定されるものではなく、一般に知られているエポキシ樹脂であれば使用しうる。

【0101】

エポキシ化合物の添加量としては種々設定できるが、[(A)成分+(B)成分] 100重量部に対しての好ましい添加量の下限は1重量部、より好ましくは3重量部であり、好ましい添加量の上限は50重量部、より好ましくは25重量部である。添加量が少ないと接着性改良効果が表れず、添加量が多いと光学材料物性に悪影響を及ぼす場合がある。

【0102】

カップリング剤としては例えばシランカップリング剤が挙げられる。シランカップリング剤としては、分子中に有機基と反応性のある官能基と加水分解性のケイ素基を各々少なくとも1個有する化合物であれば特に限定されない。有機基と反応性のある基としては、取扱い性の点からエポキシ基、メタクリル基、アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、ビニル基、カルバメート基から選ばれる少なくとも1個の官能基が好ましく、硬化性及び接着性の点から、エポキシ基、メタクリル基、アクリル基が特に好ましい。加水分解性のケイ素基としては取扱い性の点からアルコキシシリル基が好ましく、反応性の点からメトキシシリル基、エトキシシリル基が特に好ましい。

【0103】

好ましいシランカップリング剤としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシ官能基を有するアルコキシシラン類：3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、アクリロキシメチルトリメトキシシラン、アクリロキシメチルトリエトキシシラン等のメタクリル基あるいはアクリル基を有するアルコキシシラン類が例示できる。

【0104】

シランカップリング剤の添加量としては種々設定できるが、[(A)成分+(B)成分] 100重量部に対しての好ましい添加量の下限は0.1重量部、より好ましくは0.5重量部であり、好ましい添加量の上限は50重量部、より好ましくは25重量部である。添加量が少ないと接着性改良効果が表れず、添加量が多いと光学材料物性に悪影響を及ぼす場合がある。

また、これらのカップリング剤、シランカップリング剤、エポキシ化合物等は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

本発明の組成物には、接着性改良剤を添加することもできる。接着性改良剤としては一般に用いられている接着剤の他、例えば種々のカップリング剤、エポキシ化合物、フェノール樹脂、クマロンーインデン樹脂、ロジンエステル樹脂、テルペナーフェノール樹脂、 α -メチルスチレンービニルトルエン共重合体、ポリエチルメチルスチレン、芳香族ポリイソシアネート等を挙げることができる。

【0105】

次に(E)成分の有機アルミニウム化合物について説明する。

【0106】

本発明に用いられる有機アルミニウム化合物としては、トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリノルマルプロピルアルミニウム等のアルミニウムアルコラート化合物；ナフテン酸、ステアリン酸、オクチル酸、安息香酸等のアルミニウム有機酸塩；アルミニウムエチルアセトアセトアセテートジイソプロピレート、アルミニウムエチルアセトアセトアセテートジイソブチレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネート、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）等のアルミニウムキレート化合物等が挙げられるが、反応性、基材との接着性・密着性の観点から、アルミニウムキレート、及びアルミニウムアルコラートが好ましく、さらにヒドロシリル硬化反応との相性からアルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）が好ましい。又これらを併用してもよい。

【0107】

また、本発明においては接着性改良効果をさらに高めるために、さらにシラノール源化合物を用いることができ、接着性の向上および／あるいは安定化が可能である。このようなシラノール源としては、例えばトリフェニルシラノール、ジフェニルジヒドロキシシラン等のシラノール化合物、ジフェニルジメトキシシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン等のアルコキシシラン類等を挙げることができる。

【0108】

シラノール源化合物を用いる場合の使用量は種々設定できるが、カップリング剤あるいは／およびエポキシ化合物エポキシ化合物100重量部に対しての好ましい添加量の下限は0.1重量部、より好ましくは1重量部であり、好ましい添加量の上限は50重量部、より好ましくは30重量部である。添加量が少ないと接着性改良効果が表れず、添加量が多いと光学材料物性に悪影響を及ぼす場合がある。

【0109】

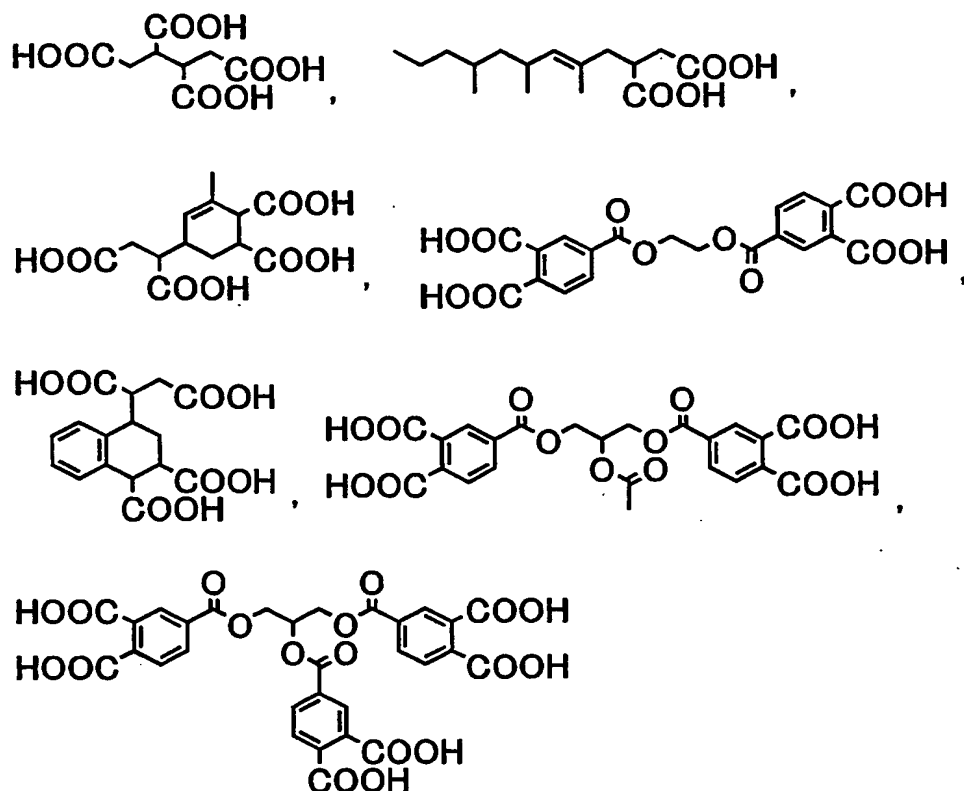
また、これらのシラノール源化合物は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0110】

本発明においてはカップリング剤やエポキシ化合物の効果を高めるために、カルボン酸類あるいは／および酸無水物類を用いることができ、接着性の向上および／あるいは安定化が可能である。このようなカルボン酸類、酸無水物類としては特に限定されないが、

【0111】

【化 27】



2-エチルヘキサン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、メチルシクロヘキサンジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、メチルハイミック酸、ノルボルネンジカルボン酸、水素化メチルナジック酸、マレイン酸、アセチレンジカルボン酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、桂皮酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、およびそれらの単独あるいは複合酸無水物が挙げられる。

【0112】

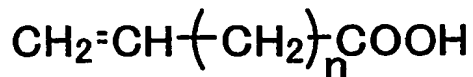
これらのカルボン酸類あるいは／および酸無水物類のうち、ヒドロシリル化反応性を有し光学材料からの染み出しの可能性が少なく得られる光学材料の物性を

損ない難いという点においては、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を含有するものが好ましい。好ましいカルボン酸類あるいは／および酸無水物類としては、例えば、

【0113】

【化28】

(nは0～30の数を表す。)



テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸およびそれらの単独あるいは複合酸無水物等が挙げられる。

【0114】

カルボン酸類あるいは／および酸無水物類を用いる場合の使用量は種々設定できるが、カップリング剤あるいは／およびエポキシ化合物エポキシ化合物100重量部に対しての好ましい添加量の下限は0.1重量部、より好ましくは1重量部であり、好ましい添加量の上限は50重量部、より好ましくは10重量部である。添加量が少ないと接着性改良効果が表れず、添加量が多いと光学材料物性に悪影響を及ぼす場合がある。

【0115】

また、これらのカルボン酸類あるいは／および酸無水物類は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0116】

本発明の組成物には必要に応じて無機フィラーを添加してもよい。無機フィラーを添加すると、組成物の流動性の防止、材料の高強度化に効果がある。無機フィラーとしては光学特性を低下させない、微粒子状なものが好ましく、アルミナ、水酸化アルミニウム、溶融シリカ、結晶性シリカ、超微粉無定型シリカや疎水性超微粉シリカ、タルク、硫酸バリウムなどを挙げることができる。

【0117】

また更に、本発明の組成物の特性を改質する目的で、種々の樹脂を添加することも可能である。樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン

樹脂、ポリアリレート樹脂、エポキシ樹脂、シアナート樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ウレタン樹脂及びポリエステル樹脂などが例示されるがこれに限定されるものではない。

【0118】

本発明の組成物には、その他、老化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、界面活性剤、保存安定改良剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、増粘剤、可塑剤、酸化防止剤、熱安定剤、導電性付与剤、帯電防止剤、放射線遮断剤、核剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、金属不活性化剤、物性調整剤などを本発明の目的および効果を損なわない範囲において添加することができる。

【0119】

本発明の光学材料用組成物は、あらかじめ混合し、組成物中の SiH 基と反応性を有する炭素-炭素二重結合と SiH 基の一部または全部を反応させることによって硬化させて光学用材料とすることができる。

【0120】

混合の方法としては、各種方法をとることができるが、(A) 成分、(C) 成分、(E) 成分を混合したものと、(B) 成分、(D) 成分を混合したものとを混合する方法が好ましい。(A) 成分と (B) 成分との混合物に (C) 成分を混合する方法だと反応の制御が困難である。(B) 成分と (C) 成分、または (E) 成分を混合したものは、(C) 成分、(E) の存在下 (B) 成分と水分との反応が促進されるためから、貯蔵中などに変質することもあり好ましくない。

【0121】

組成物を反応させて硬化させる場合において、(A)、(B)、(C)、(D)、(E) 各成分それぞれの必要量を一度に混合して反応させてもよいが、一部を混合して反応させた後残量を混合してさらに反応させる方法や、混合した後反応条件の制御や置換基の反応性の差の利用により組成物中の官能基の一部のみを反応 (B ステージ化) させてから成形などの処理を行いさらに硬化させる方法をとることもできる。これらの方法によれば成形時の粘度調整が容易となる。

【0122】

硬化させる方法としては、単に混合するだけで反応させることもできるし、加

熱して反応させることもできる。反応が速く、一般に耐熱性の高い材料が得られ、やすいという観点から加熱して反応させる方法が好ましい。

【0123】

反応温度としては種々設定できるが、例えば30～300℃の温度が適用でき、100～250℃がより好ましく、150～200℃がさらに好ましい。反応温度が低いと十分に反応させるための反応時間が長くなり、反応温度が高いと成形加工が困難となりやすい。

【0124】

反応は一定の温度で行ってもよいが、必要に応じて多段階あるいは連続的に温度を変化させてもよい。

【0125】

反応時間も種々設定できる。

【0126】

反応時の圧力も必要に応じ種々設定でき、常圧、高圧、あるいは減圧状態で反応させることもできる。

【0127】

硬化させて得られる光学用材料の形状も用途に応じて種々とおりるので特に限定されないが、例えばフィルム状、シート状、チューブ状、ロッド状、塗膜状、バルク状などの形状とすることができる。

【0128】

成形する方法も従来の熱硬化性樹脂の成形方法をはじめとして種々の方法をとることができる。例えば、キャスト法、プレス法、注型法、トランスファー成形法、コーティング法、RIM法などの成形方法を適用することができる。成形型は研磨ガラス、硬質ステンレス研磨板、ポリカーボネート板、ポリエチレンテレフタレート板、ポリメチルメタクリレート板等を適用することができる。また、成形型との離型性を向上させるためポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリイミドフィルム等を適用することができる。

【0129】

成形時に必要に応じ各種処理を施すこともできる。例えば、成形時に発生するボイドの抑制のために組成物あるいは一部反応させた組成物を遠心、減圧などにより脱泡する処理、プレス時に一旦圧力を開放する処理などを適用することもできる。

【0130】

本発明の組成物を用いて発光ダイオードを製造することができる。この場合、発光ダイオードは上記したような組成物によって発光素子を被覆することによって製造することができる。

【0131】

この場合発光素子とは、特に限定なく従来公知の発光ダイオードに用いられる発光素子を用いることができる。このような発光素子としては、例えば、MOCVD法、HDVPE法、液相成長法といった各種方法によって、必要に応じてGaN、AlN等のバッファ層を設けた基板上に半導体材料を積層して作成したものが挙げられる。この場合の基板としては、各種材料を用いることができるが、例えばサファイヤ、スピネル、SiC、Si、ZnO、GaN単結晶等が挙げられる。これらのうち、結晶性の良好なGaNを容易に形成でき、工業的利用価値が高いという観点からは、サファイヤを用いることが好ましい。

【0132】

積層される半導体材料としては、GaAs、GaP、GaAlAs、GaAsP、AlGaInP、GaN、InN、AlN、InGaN、InGaAlN、SiC等が挙げられる。これらのうち、高輝度が得られるという観点からは、窒化物系化合物半導体 ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_z\text{N}$) が好ましい。このような材料には付活剤等を含んでいてもよい。

【0133】

発光素子の構造としては、MIS接合、pn接合、PIN接合を有するホモ接合、ヘテロ接合やダブルヘテロ構造等が挙げられる。また、単一あるいは多重量子井戸構造とすることもできる。

【0134】

発光素子はパッシベーション層を設けていてもよいし、設けなくてもよい。

【0135】

発光素子には従来知られている方法によって電極を形成することができる。

【0136】

発光素子上の電極は種々の方法でリード端子等と電気接続できる。電気接続部材としては、発光素子の電極とのオーミック性機械的接続性等が良いものが好ましく、例えば、金、銀、銅、白金、アルミニウムやそれらの合金等を用いたボンディングワイヤーが挙げられる。また、銀、カーボン等の導電性フィラーを樹脂で充填した導電性接着剤等を用いることもできる。これらのうち、作業性が良好であるという観点からは、アルミニウム線或いは金線を用いることが好ましい。

【0137】

上記のようにして発光素子が得られるが、本発明の発光ダイオードにおいては発光素子の光度としては垂直方向の光度が1cd以上であれば任意のものを用いることができるが、垂直方向の光度が2cd以上の発光素子を用いた場合により本発明の効果が顕著であり、3cd以上の発光素子を用いた場合にさらに本発明の効果が顕著である。

【0138】

発光素子の発光出力としては特に限定なく任意のものを用いることができるが、20mAにおいて1mW以上の発光素子を用いた場合に本発明の効果が顕著であり、20mAにおいて4mW以上の発光素子を用いた場合により本発明の効果が顕著であり、20mAにおいて5mW以上の発光素子を用いた場合にさらに本発明の効果が顕著である。

【0139】

発光素子の発光波長は紫外域から赤外域まで種々のものを用いることができるが、主発光ピーク波長が550nm以下のものを用いた場合に特に本発明の効果が顕著である。

【0140】

用いる発光素子は一種類で単色発光させてもよいし、複数用いて単色或いは多

色発光させても良い。

【0141】

本発明の発光ダイオードに用いられるリード端子としては、ボンディングワイヤー等の電気接続部材との密着性、電気伝導性等が良好なものが好ましく、リード端子の電気抵抗としては、 $300\mu\Omega\text{-cm}$ 以下が好ましく、より好ましくは $3\mu\Omega\text{-cm}$ 以下である。これらのリード端子材料としては、例えば、鉄、銅、鉄入り銅、錫入り銅や、これらに銀、ニッケル等をメッキしたもの等が挙げられる。これらのリード端子は良好な光の広がりを得るために適宜光沢度を調整してもよい。

【0142】

本発明の発光ダイオードは上記したような組成物によって発光素子を被覆することによって製造することができるが、この場合被覆とは、上記発光素子を直接封止するものに限らず、間接的に被覆する場合も含む。具体的には、発光素子を本発明の組成物で直接従来用いられる種々の方法で封止してもよいし、従来用いられるエポキシ樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、ユリア樹脂、イミド樹脂等の封止樹脂やガラスで発光素子を封止した後に、その上あるいは周囲を本発明の組成物で被覆してもよい。また、発光素子を本発明の組成物で封止した後、従来用いられるエポキシ樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、ユリア樹脂、イミド樹脂等でモールドイングしてもよい。以上のような方法によって屈折率や比重の差によりレンズ効果等の種々の効果をもたせることも可能である。

【0143】

封止の方法としても各種方法を適用することができる。例えば、底部に発光素子を配置させたカップ、キャビティ、パッケージ凹部等に液状の組成物をディスペンサーその他の方法にて注入して加熱等により硬化させてもよいし、固体状あるいは高粘度液状の組成物を加熱する等して流動させ同様にパッケージ凹部等に注入してさらに加熱する等して硬化させてもよい。この場合のパッケージは種々の材料を用いて作成することができ、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂、ABS樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリフタルアミド樹脂等を挙げるこ

ができる。また、モールド型枠中に組成物をあらかじめ注入し、そこに発光素子が固定されたリードフレーム等を浸漬した後硬化させる方法も適用することができるし、発光素子を挿入した型枠中にディスペンサーによる注入、トランスファー成形、射出成形等により組成物による封止層を成形、硬化させてもよい。さらに、単に液状または流動状態とした組成物を発光素子状に滴下あるいはコーティングして硬化させてもよい。あるいは、発光素子上に孔版印刷、スクリーン印刷、あるいはマスクを介して塗布すること等により硬化性樹脂を成形させて硬化させることもできる。その他、あらかじめ板状、あるいはレンズ形状等に部分硬化あるいは硬化させた組成物を発光素子上に固定する方法によってもよい。さらに、発光素子をリード端子やパッケージに固定するダイボンド剤として用いることもできるし、発光素子上のパッシベーション膜として用いることもできる。また、パッケージ基板として用いることもできる。

【0144】

被覆部分の形状も特に限定されず種々の形状をとることができる。例えば、レンズ形状、板状、薄膜状、特開平6-244458記載の形状等が挙げられる。これらの形状は組成物を成形硬化させることによって形成してもよいし、組成物を硬化した後に後加工により形成してもよい。

【0145】

本発明の発光ダイオードは、種々のタイプとすることができ、例えば、ランプタイプ、SMDタイプ、チップタイプ等いずれのタイプでもよい。SMDタイプ、チップタイプのパッケージ基板としては、種々のものが用いられ、例えば、エポキシ樹脂、BTレジン、セラミック等が挙げられる。

【0146】

その他、本発明の発光ダイオードには従来公知の種々の方式が適用できる。例えば、発光素子背面に光を反射あるいは集光する層を設ける方式、封止樹脂の黄変に対応して補色着色部を底部に形成させる方式、主発光ピークより短波長の光を吸収する薄膜を発光素子上に設ける方式、発光素子を軟質あるいは液状の封止材で封止した後周囲を硬質材料でモールドイングする方式、発光素子からの光を吸収してより長波長の蛍光を出す蛍光体を含む材料で発光素子を封止した後周囲

をモールドイングする方式、蛍光体を含む材料をあらかじめ成形してから発光素子とともにモールドする方式、特開平6-244458に記載のとおりモールドイング材を特殊形状として発光効率を高める方式、輝度むらを低減させるためにパッケージを2段状の凹部とする方式、発光ダイオードを貫通孔に挿入して固定する方式、発光素子表面に主発光波長より短い波長の光を吸収する薄膜を形成する方式、発光素子をはんだバンプ等を用いたフリップチップ接続等によってリード部材等と接続して基板方向から光を取出す方式、等を挙げることができる。

【0147】

本発明の発光ダイオードは従来公知の各種の用途に用いることができる。具体的には、例えばバックライト、照明、センサー光源、車両用計器光源、信号灯、表示灯、表示装置、面状発光体の光源、ディスプレイ、装飾、各種ライト等を挙げることができる。

【0148】

また、本発明で得られる硬化物は光学用材料をはじめその他電材用途に使用できる。

【0149】

本発明で言う光学材料とは、可視光、赤外線、紫外線、X線、レーザー等の光をその材料中を通過させる用途に用いる材料一般を示す。

【0150】

例えば、カラーフィルター保護膜、TFT平坦化膜、基板材料のような液晶表示装置に用いられる材料や、封止剤、ダイボンド剤等の発光ダイオード(LED)に用いられる材料が挙げられる。

【0151】

さらに、液晶ディスプレイ分野における基板材料、導光板、プリズムシート、偏向板、位相差板、視野角補正フィルム、偏光子保護フィルム、カラーフィルター等やそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げられる。

【0152】

また、LED表示装置に使用されるLED素子のモールド剤、LEDの封止剤、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料やそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げられる。

【0153】

また、カラーPDP（プラズマディスプレイ）の反射防止フィルム、光学補正フィルム、ハウジング材、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料等やそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げられる。また、プラズマアドレス液晶（PALC）ディスプレイにおける基板材料、導光板、プリズムシート、偏向板、位相差板、視野角補正フィルム、偏光子保護フィルムやそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げられる。また、有機EL（エレクトロルミネッセンス）ディスプレイにおける前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料やそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げられる。また、フィールドエミッションディスプレイ（FED）における各種フィルム基板、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料やそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げられる。

【0154】

その他、光記録分野では、VD（ビデオディスク）、CD/CD-ROM、CD-R/RW、DVD-R/DVD-RAM、MO/MD、PD（相変化ディスク）、光カード用のディスク基板材料、ピックアップレンズ、保護フィルムやそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げられる。

【0155】

光学機器分野では、スチールカメラのレンズ用材料、ファインダプリズム、ターゲットプリズム、ファインダーカバー、受光センサー部やそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げられる。また、ビデオカメラの撮影レンズ、ファインダーやそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げられる。また、プロジェクションテレビの投射レンズ、保護フィルムやそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤

、接着剤等も挙げられる。光センシング機器のレンズ用材料、各種フィルムやそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げられる。

【0156】

光部品分野では、光通信システムでの光スイッチ周辺のファイバー材料、レンズ、導波路、素子やそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げられる。光コネクタ周辺の光ファイバー材料、フェルールやそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げられる。光受動部品、光回路部品ではレンズ、導波路やそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げられる。光電子集積回路（OEIC）周辺の基板材料、ファイバー材料やそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げられる。

【0157】

光ファイバー分野では、装飾ディスプレイ用照明・ライトガイド等、工業用途のセンサー類、表示・標識類等、また通信インフラ用及び家庭内のデジタル機器接続用の光ファイバーやそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げられる。

【0158】

半導体集積回路周辺材料では、LSI、超LSI材料用のマイクロリソグラフィ用のレジスト材料も挙げられる。

【0159】

自動車・輸送機分野では、自動車用ヘッドランプ・テールランプ・室内ランプ等のランプ材料、ランプリフレクタ、ランプレンズ、外装板・インテリアパネル等の各種内外装品、ガラス代替品やそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げられる。また、鉄道車輛用の外装部品、ガラス代替品やそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げられる。また、航空機の外装部品、ガラス代替品やそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げられる。

【0160】

建築分野では、ガラス中間膜、ガラス代替品、太陽電池周辺材料やそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げられる。

【0161】

農業用では、ハウス被覆用フィルムも挙げられる。

次世代の光・電子機能有機材料としては、有機EL素子周辺材料、有機フォトリソグラフィック素子、光-光変換デバイスである光増幅素子、光演算素子、有機太陽電池周辺の基板材料、ファイバー材料、素子の封止剤やそれらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、封止剤、接着剤等も挙げられる。

【0162】

本発明で言う電子材料とは、電気・電子用途一般に用いられる材料であり、例えば、半導体周辺材料、回路基板周辺材料、液晶等の表示装置周辺材料、各種電池周辺材料等の他、有機EL（エレクトロルミネッセンス）周辺材料、光通信、光回路周辺材料、光記録周辺材料等も含む。

【0163】

半導体周辺材料としては、半導体前工程に使用される層間絶縁膜、レジスト、パッシベーション膜、ジャンクションコート膜、バッファコート膜等の各種保護膜、半導体後工程に使用されるダイボンド剤、ダイボンドフィルム、アンダーフィル、異方導電性接着剤（ACP）、異方導電性フィルム（ACF）、ダイオード・水晶振動子等の接続等に用いられる導電性接着剤、熱伝導性接着剤、封止剤の他、仮止め、固定用フィルム等が挙げられる。この場合半導体とは各種のものを含み、例えば、トランジスタ、ダイオード等の素子、半導体レーザー、発光ダイオード等の発光素子、光センサー等の受光素子、太陽電池、メモリー、論理回路等のIC、LSI等が挙げられる。具体的には、コンデンサ、トランジスタ、ダイオード、発光ダイオード、IC、LSI、センサー等のダイボンド剤やポッティング、ディッピング、トランスファーモールド、コーティング、スクリーン印刷等による封止剤、IC、LSI類のCOB、COF、TAB等といったポッティング封止剤、フリップチップ等のアンダーフィル、BGA、CSP等のICパッケージ類実装時の封止剤（補強用アンダーフィル）、スタックドIC用のダ

イボンドフィルム、ウェハレベルCSP用の封止剤、ハンダ代替接続材料等を挙げることができる。

【0164】

回路基板周辺材料としては、例えば、片面・両面・多層のリジッドプリント基板・フレキシブルプリント基板材料・ビルドアップ基板や樹脂付き銅箔の層間絶縁材、基板と銅箔の接着剤、レジスト、ビアホールの穴埋め剤、基板の保護コーティング剤、基板と素子や基板と基板や基板とケーブル等の接点保護（コーティング）剤、ソルダーレジスト等が挙げられる。基板の用途としてもマザーボード用、BGA・CSP・MCM等のインターポザー用の他、可動部分等の接続用や液晶接続用等の周辺部品も含まれる。また、メンブレンスイッチ等に用いられる導電ペーストも挙げられる。

【0165】

液晶等の表示装置周辺材料としては、例えば、基板材料、導光板、プリズムシート、偏向板、位相差板、視野角補正フィルム、接着剤、偏光子保護フィルム、反射防止フィルム、カラーフィルター、ブラックマトリックス、カラーフィルター保護膜（平坦化膜）、TFTの保護膜（平坦化膜）等の液晶用フィルム、コーティング剤、接着剤等が挙げられる。また、次世代フラットパネルディスプレイとして期待されるカラーPDP（プラズマディスプレイ）の封止剤、反射防止フィルム、光学補正フィルム、ハウジング材、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤が挙げられる。さらに、発光ダイオード表示装置に使用される発光素子のモールド材、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤等が挙げられる。その他、プラズマアドレス液晶（PALC）ディスプレイにおける基板材料、導光板、プリズムシート、偏向板、位相差板、視野角補正フィルム、接着剤、偏光子保護フィルム、フィールドエミッションディスプレイ（FED）における各種フィルム基板、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤等が挙げられる。

【0166】

各種電池周辺材料としては、例えば、太陽電池の基板材料、保護コーティング剤、封止剤、リチウムイオン電池、燃料電池等のセパレータ、封止剤、保護剤等

が挙げられる。

【0167】

有機EL（エレクトロルミネッセンス）周辺材料としては、基板材料、各種保護コーティング剤、保護フィルム、接着剤等が挙げられる。

【0168】

光通信、光回路周辺材料としては、光電子集積回路、光スイッチ、光コネクタ等に用いられる基板材料、ファイバー材料、レンズ、導波路、封止剤、接着剤、フェルール等が挙げられる。

【0169】

光記録周辺材料としては、VD（ビデオディスク）、CD/CD-ROM、CD-R/RW、DVD-R/DVD-RAM、MO/MD、PD（相変化ディスク）、光カード用等のディスク基板材料、ピックアップレンズ、保護フィルム、封止剤、接着剤等が挙げられる。

【0170】

その他、次世代の光・電子機能有機材料として、有機EL素子周辺材料、有機フォトリフラクティブ素子、光-光変換デバイスである光増幅素子、光演算素子、有機太陽電池周辺の基板材料、ファイバー材料、素子の封止剤、接着剤等が挙げられる。

【0171】

さらに自動車の電子部品周辺の保護剤、コーティング剤、封止剤、接着剤等も挙げられる。

【0172】

その他、当該用途に用いられている他樹脂等への添加剤等も挙げられる。

【0173】

【実施例】

以下に、本発明の実施例および比較例を示すが、本発明は以下によって限定されるものではない。

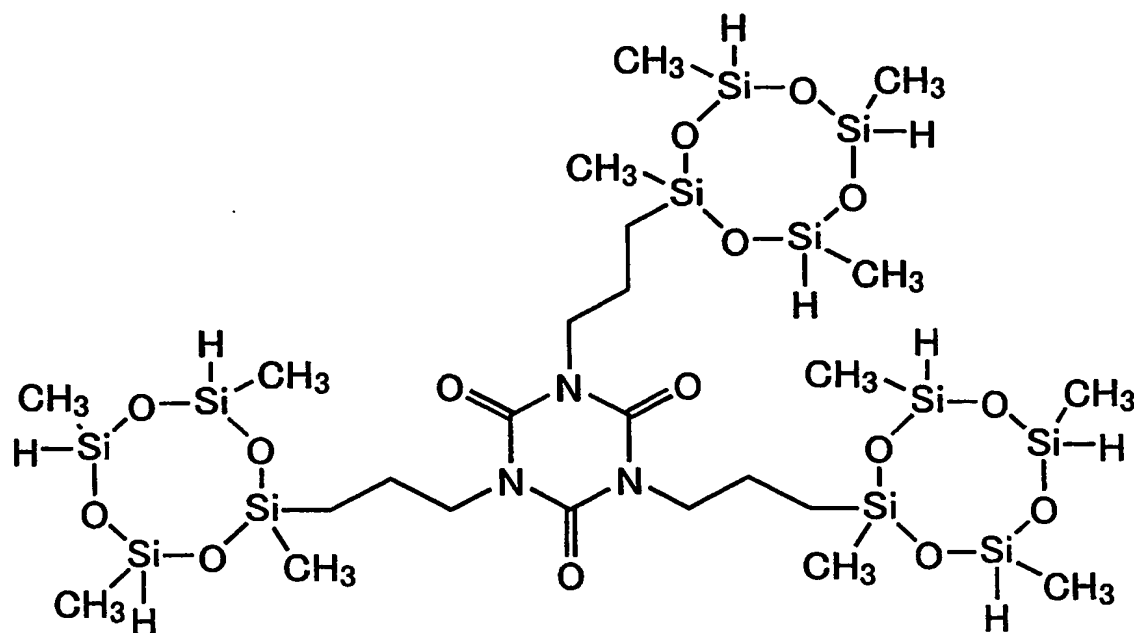
（合成例1）

5Lの四つ口フラスコに、攪拌装置、滴下漏斗、冷却管をセットした。このフ

ラスコにトルエン 1800 g、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン 1440 g を入れ、120℃のオイルバス中で加熱、攪拌した。トリアリルイソシアヌレート 200 g、トルエン 200 g 及び白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として 3 wt % 含有）1.44 ml の混合液を 50 分かけて滴下した。得られた溶液をそのまま 6 時間加温、攪拌した後、未反応の 1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン及びトルエンを減圧留去した。 $^1\text{H-NMR}$ によりこのものは 1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの Si-H 基の一部がトリアリルイソシアヌレートと反応したものであることがわかった（反応物 A と称する）。また、1, 2-ジブプロモエタンを内部標準に用いて $^1\text{H-NMR}$ により Si-H 基の含有量を求めたところ、8.08 mmol/g の Si-H 基を含有していることがわかった。生成物は混合物であるが、本発明の (B) 成分である下記のものを主成分として含有している。また、本発明の (C) 成分である白金ビニルシロキサン錯体を含有している。

【0174】

【化29】



(実施例 1)

(A) 成分としてトリアリルイソシアヌレート 1 g、(B) 成分として合成例

1の反応物A 1.49 g、(C)成分として白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3wt%含有) 7.5×10^{-3} g、(D)成分として γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン0.125 g、(E)成分としてアルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)0.025 g(川研ファインケミカル、商品名:ALCH-TR)を混合、攪拌し一液混合物Aを作成する。

【0175】

この一液混合物Aを、2枚のガラス板に3mm厚みのシリコンゴムシートをスペーサーとしてはさみこんで作成したセルに流し、60℃/1時間、70℃/1時間、80℃/1時間、120℃/1時間、150℃/1時間熱風乾燥器中で加熱し硬化させることにより厚さ約3mmの目視で均一かつ無色透明の硬化物を得た。

(測定例1)

実施例1で調製した一液混合物Aをアルミニウム板(A-1050P)に約20 μ mの塗膜を作製し、120℃で1時間加熱した。光学材料は無色透明であった。室温まで冷却後、JISK5400碁盤目テープ法に基づき付着性試験を行った(2mm角の碁盤目を25マス)。

(測定例2)

得られた硬化物をスガ試験機M6T型メタリングウェザーメーター(ブラックパネル温度120℃、照射強度:50MJ/m²)を用いて耐熱耐光性試験を行ない、試験前後の着色状態および470nm光線透過率を分光光度計(U-3300、日立)を用いて測定した。

(比較例1)

(A)成分としてトリアリルイソシアヌレート1g、(B)成分として合成例1の反応物A 1.49 g、(C)成分として白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3wt%含有) 7.5×10^{-3} gを混合、攪拌し一液混合物Bを作成する。

【0176】

この一液混合物Bを、2枚のガラス板に3mm厚みのシリコンゴムシートをスペーサーとしてはさみこんで作成したセルに流し、60℃/1時間、70℃/

1 時間、80℃/1 時間、120℃/1 時間、150℃/1 時間熱風乾燥器中で加熱し硬化させることにより厚さ約 3 mm の目視で均一かつ無色透明の硬化物を得た。

(測定例 3)

比較例 1 で調製した一液混合物 B をアルミニウム板 (A-1050P) に約 20 μ m の塗膜を作製し、120℃で 1 時間加熱した。光学材料は無色透明であった。室温まで冷却後、JIS K 5400 基盤目テープ法に基づき付着性試験を行った (2 mm 角の基盤目を 25 マス)。

(測定例 4)

得られた硬化物をスガ試験機 M6 T 型メタリングウェザーメーター (ブラックパネル温度 120℃、照射強度: 50 MJ/m²) を用いて耐熱耐光性試験を行ない、試験前後の着色状態および 470 nm 光線透過率を分光光度計 (U-3300、日立) を用いて測定した。

(比較例 2)

(A) 成分としてトリアリルイソシアヌレート 1 g、(B) 成分として合成例 1 の反応物 A 1.49 g、(C) 成分として白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液 (白金として 3 wt% 含有) 7.5×10^{-3} g、(D) 成分として γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 0.125 g を混合、攪拌し一液混合物 C を作成する。

【0177】

この一液混合物 C を、2 枚のガラス板に 3 mm 厚みのシリコーンゴムシートをスペーサーとしてはさみこんで作成したセルに流し、60℃/1 時間、70℃/1 時間、80℃/1 時間、120℃/1 時間、150℃/1 時間熱風乾燥器中で加熱し硬化させることにより厚さ約 3 mm の目視で均一かつ無色透明の硬化物を得た。

(測定例 5)

比較例 3 で調製した一液混合物 C をアルミニウム板 (A-1050P) に約 20 μ m の塗膜を作製し、120℃で 1 時間加熱した。光学材料は無色透明であった。室温まで冷却後、JIS K 5400 基盤目テープ法に基づき付着性試験を行

なった（2mm角の基盤目を25マス）。

（測定例6）

得られた硬化物をスガ試験機M6T型メタリングウェザーメーター（ブラックパネル温度120℃、照射強度：50MJ/m²）を用いて耐熱耐光性試験を行ない、試験前後の着色状態および470nm光線透過率を分光光度計（U-3300、日立）を用いて測定した。

【0178】

以下得られた結果について示した。

【0179】

【表1】

【表1】

		測定例1・2	測定例3・4	測定例5・6
アルミ基盤での基盤目試験		○	▲	×
メタリング試験前	硬化物外観	無色透明	無色透明	無色透明
	470nm 光線透過率	88.49%	89.68%	90.21%
メタリング試験後	硬化物外観	微黄色透明	微黄色透明	微黄色透明
	470nm 光線透過率	83.90%	84.26%	89.45%

・基盤目試験の評価について

○：剥離しない ▲：剥離面積50%以上

△：剥離面積50%以下 ×：100%剥離

本発明の光学材料用組成物は表1で明らかなように接着性に優れ、熱・光劣化による着色がなく高耐熱耐光性を有している。

（実施例2）

洗浄したサファイヤ基板上にMOCVD（有機金属気相成長）法により、アンドープの窒化物半導体であるn型GaN層、Siドープのn型電極が形成されn型コンタクト層となるGaN層、アンドープの窒化物半導体であるn型GaN層、次に発光層を構成するバリア層となるGaN層、井戸層を構成するInGaN層、バリア層となるGaN層（量子井戸構造）、発光層上にMgがドープされたp型クラッド層としてAlGaN層、Mgがドープされたp型コンタクト層であるGaN層を順次積層させる。エッチングによりサファイヤ基板上の窒化物半導

体に同一面側で、p n各コンタクト層表面を露出させる。各コンタクト層上に、スパッタリング法を用いてAlを蒸着し、正負各電極をそれぞれ形成させる。出来上がった半導体ウエハーをスクライブラインを引いた後、外力により分割させ発光素子である発光素子を形成させる。

【0180】

表面に銀でメッキされた鉄入り銅から構成されるマウントリードのカップ底面上に、ダイボンド樹脂としてエポキシ樹脂組成物を利用して上記発光素子をダイボンドする。これを170℃で75分加熱しエポキシ樹脂組成物を硬化させ発光素子を固定する。次に、発光素子の正負各電極と、マウントリード及びインナーリードとをAu線によりワイヤーボンディングさせ電氣的導通を取る。

【0181】

実施例Xと同様にして調整した組成物を砲弾型の型枠であるキャスティングケース内に注入させる。上記の発光素子がカップ内に配置されたマウントリード及びインナーリードの一部をキャスティングケース内に挿入し100℃/時間の初期硬化を行う。キャスティングケースから発光ダイオードを抜き出し、窒素雰囲気下において120℃/1時間で硬化を行う。これにより砲弾型等のランプタイプの発光ダイオードを作成することができる。

(実施例3)

実施例Xに記載の方法で組成物および発光素子を作成する。

【0182】

エッチングにより一対の銅箔パターンをガラスエポキシ樹脂上に形成させることによって、リード電極を持った基板を形成する。発光素子をエポキシ樹脂を用いてガラスエポキシ樹脂上にダイボンドする。発光素子の各電極と、各リード電極とをそれぞれAu線でワイヤーボンディングし電氣的導通を取る。基板上にマスク兼側壁として貫通孔があいたガラスエポキシ樹脂をエポキシ樹脂により固定配置させる。この状態で真空装置内に配置させると共に発光素子が配置されたガラスエポキシ樹脂基板上に組成物をディスペンスし、貫通孔を利用したキャビティ内に組成物を充填する。この状態で、100℃/1時間、さらに150℃

／1時間硬化させる。各発光ダイオードチップごとに分割させることでチップタイプ発光ダイオードを作成することができる。

(実施例4)

実施例Xに記載の方法で組成物および発光素子を作成する。

【0183】

インサート成形によりPPS樹脂を用いてチップタイプ発光ダイオードのパッケージを形成させる。パッケージ内は、発光素子が配される開口部を備え、銀メッキした銅板を外部電極として配置させる。パッケージ内部で発光素子をエポキシ樹脂を用いてダイボンディングして固定する。導電性ワイヤーであるAu線を発光素子の各電極とパッケージに設けられた各外部電極とにそれぞれワイヤーボンディングし電氣的に接続させる。パッケージ開口部内にモールド部材として組成物を充填する。この状態で、100℃／1時間、さらに150℃／1時間硬化させる。この様にして、チップタイプ発光ダイオードを作成することができる。

【0184】

【発明の効果】

本発明の技術によって製造される材料は、基材への密着性・接着性に優れ、高い光学的透明性を維持したまま耐熱耐光性を有し、低波長発光ダイオードの封止材など光学用材料として応用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

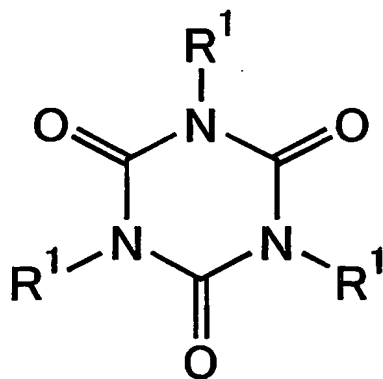
透明性・接着性に優れ、高い光学的透明性を維持したまま高耐熱・高耐光性を有する光学材料用組成物、その組成物を硬化させてなる光学材料、その製造方法、およびそれを用いた発光ダイオード。

【解決手段】

(A) SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機系骨格からなる有機化合物、(B) 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するケイ素化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、(D) シランカップリング剤および／またはエポキシ基含有化合物、(E) 有機アルミニウム化合物、を必須成分とする光学材料用組成物であって、(A) 成分が下記一般式

(I)

【化1】



(式中R¹は炭素数1～50の一価の有機基を表し、それぞれのR¹は異なっても同一であってもよい。) で表される有機化合物であることを特徴とする光学材料用組成物。

【選択図】

なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-135022
受付番号	50200669879
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0097
作成日	平成14年 5月13日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 5月10日

次頁無

【書類名】 出願人名義変更届
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
 【出願番号】 特願2002-135022
【承継人】
 【持分】 001/002
 【識別番号】 000226057
 【氏名又は名称】 日亜化学工業株式会社
【承継人代理人】
 【識別番号】 100086586
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 安富 康男
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 033891
 【納付金額】 4,200円
【プルーフの要否】 要

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-135022
受付番号	50300457915
書類名	出願人名義変更届
担当官	金井 邦仁 3072
作成日	平成15年 5月 2日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 3月20日
【承継人】	
【識別番号】	000226057
【住所又は居所】	徳島県阿南市上中町岡491番地100
【氏名又は名称】	日亜化学工業株式会社
【承継人代理人】	申請人
【識別番号】	100086586
【住所又は居所】	大阪府大阪市淀川区西中島5丁目4番20号 中 央ビル 安富国際特許事務所
【氏名又は名称】	安富 康男

次頁無

特願 2002-135022

出願人履歴情報

識別番号

[000000941]

1. 変更年月日
[変更理由]
住所
氏名
1990年 8月27日
新規登録
大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
鐘淵化学工業株式会社
2. 変更年月日
[変更理由]
住所
氏名
2003年 4月 7日
名称変更
住所変更
大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
鐘淵化学工業株式会社
3. 変更年月日
[変更理由]
住所
氏名
2003年 4月 7日
名称変更
大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
鐘淵化学工業株式会社

特願2002-135022

出願人履歴情報

識別番号

[000226057]

1. 変更年月日
[変更理由]

住 所
氏 名

1990年 8月18日

新規登録

徳島県阿南市上中町岡491番地100
日亜化学工業株式会社